பௌதிக வேதியியல்

மூன்றும் புத்தகம்

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

டி. சக்திவேலு

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—514

பௌதிக வேதியியல்

(மூன்றாம் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

(முதல், இரண்டாம் புத்தகங்களுக்கு இணைப்பாகத் திருத்தப்
பட்ட பாடத்திட்டத்தின்படி வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர்

டி. சக்திவேலு, எம். ஏ.,

முதல்வர்,

நாடார் மகாஜன சங்கம் எஸ். வெள்ளைச்சாமி நாடார் கல்லூரி,
நாகமலை, மதுரை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — October, 1973

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 514

© Tamil Nadu Text Book Society

PHYSICAL CHEMISTRY (Book III)

(Supplement to Volume I & II as per Revised Syllabus)

T. SAKTHIVELU

Price Rs. 4-60

'Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.'

Printed by
V. P. S. PRINTERS,
Madras-5.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்

(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதின்மூன்ருண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெரு முயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்ருன 'பௌதிக வேதியியல் (மூன்ரும் புத்தகம்)' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 514 ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 549 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

முன்னுரை

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டுள்ள கல்லூரி வெளியீடுகளில் 'பௌதிக வேதியியல்' என்னும் தலைப்பில் இரண்டு நூல்கள் வெளியாகி யிருக்கின்றன. பல்கலைக் கழகங்களின் திருத்தப்பட்ட பாடத் திட்டத்தின்படி, முன்பு வெளியிட்ட 1, 2 ஆகிய இரண்டு புத்தகங்களுக்கும் பிற்சேர்க்கையாக 'பௌதிக வேதியியல் (மூன்றும் புத்தகம்)' என்ற இந் நூல் வெளியிடப்படுகிறது.

இந் நூல் ஒரு பிற்சேர்க்கை நூல் ஆகையால், முதல் இரண்டு புத்தகங்களிலும் விட்டுப்போன பாடங்கள் மட்டும் இதில் இடம் பெற்றுள்ளன.

நூலாசிரியர்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. அணுவின் அமைப்பும் அதனுள்ளடங்கிய பகுதிகளும் ... 1

2. மூலக் கூறுகளின் அமைப்பு — எலக்ட்ரான் சார்ந்த இணைதிறன் கொள்கை ... 21

3. அணு நிறமாலையின் அமைப்பு ... 30

ஹைட்ரஜன் நிரல்—அலைவுக் குணங்களையும் துகள் குணங்களையும் தொடர்புபடுத்துதல் — தேருமைக் கொள்கை — ஷாடிங்கர் சமன்பாடு — ஃபெஜான் விதிகள்.

4. ஜோல் தாம்சன் விளைவு ... 67

எதிர் மாற்று வெப்பநிலை — வெப்ப வேதியியல்-முதல் விதி.

5. திரவங்களின் குறிப்பான பண்புகள் ... 76

இறுகிய பாகுநிலையும், திரவபடிக நிலையும்.

6. திட நிலை ... 85

உலோகப் பிணைப்பு — பேரளவு மூலக் கூறுகள் — செயற்கைப் பலபடி சேர்மங்கள், புரதங்கள், உட்கரு அமிலங்கள், பலபடி சர்க்கரைப் பொருள்கள் .

7. வெப்ப வேதியியல் (தொடர்ச்சி) ... 115

நிலைமைச் சம நிலை—நிலைமை விதி—வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்ருவது விதி.

பக்கம்

8. மூலக்கூறுகளின் பௌதிக குணங்களும் அவைகளின் உள்ளமைப்பும் ... 130

மின்னியற் பண்புகள் — இருமுனை திருப்புத்திறன் — பொருள்களின் காந்தப் பண்புகள்—மூலக்கூறு நிறமாலை—இராமன் நிறமாலை.

9. அமிலங்களும் காரங்களும் ... 166

புதிய கொள்கைகள்—லவ்ரி பிரான்ஸ்டட் அமில, காரக் கொள்கை — லூயி கொள்கை.

பார்வைக்குரிய புத்தகங்கள் ... 171

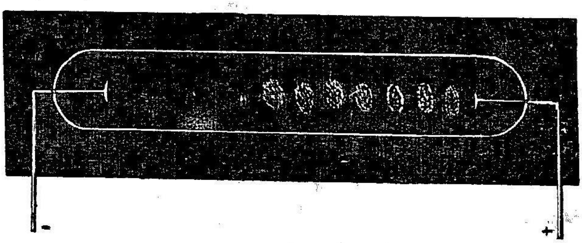
கலைச்சொற்கள் ... 172

1. அணுவின் அமைப்பும் அதனுள்ளடங்கிய பகுதிகளும்

எலக்ட்ரான்: மின்னேற்றப்பட்ட துகளாகக் கண்ட விவரம். வாயுக்களின் வழியாக மின்சாரத்தைப் பாய்ச்சுவதனுல் நிகழும் மாற்றங்கள்

சாதாரணமான நிலையில் வாயுக்கள் வழியாக மின்சாரம் ஊடுருவிச் செல்வதில்லை. ஆனுல் மின்னழுத்தம் அதிகமானுல், தீப்பொறிகளுடன் மின்னிறக்கம் நிகழும். மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் இருக்கும் வாயுக்கள் வழியாக மின்சாரம் எளிதில் பாய்ந்து செல்லுகிறது. வாயுவின் அழுத்தத்தைச் சிறிது சிறிதாகக் குறைத்துக்கொண்டு வரும்பொழுது, எதிர் மின் முனையைச் சூழ்ந்துள்ள ஒளியானது அதை விட்டுப் பிரிவதால் மின்முனைக்குப் பக்கத்தில் சிறிது இடைவெளி உண்டாகிறது. இதற்குப் பெயர் குருக்ஸின் இருண்ட இடைவெளி (Crook's Dark Space) என்பதாகும். மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில், இவ்விருண்ட இடைவெளியானது, வாயுவை அடைத்து வைத்திருக்கும் கண்ணுடிக் குழாய் முழுவதும் வியாபித்திருக்கும். இந்த நிலையில் எதிர் மின்முனையிலிருந்து, பாய்ந்து வெளிப்படும் கதிர்களுக்கு, எதிர் மின்முனைக் கதிர்கள் (Cathode Rays) எனப் பெயர். கண்ணுடிக் குழாயின் உட்புறத்தில் இக்கதிர்கள் படுவதால் (Fluorescence) உறிஞ்சி ஒளி வீசல் என்று சொல்லப்படும் பல வண்ண ஒளி உண்டாகும். கண்ணுடிக் குழாயிலுள்ள வாயு எதுவாயிருந்தாலும் சரி, மின்முனை எப்பொருளினுலாக்கப்பட்டிருப்பினுஞ்சரி, இந்த எதிர் மின்முனைக் கதிர்களின் பண்புகள் எல்லாவகையிலும் ஒத்திருக்கின்றன. அவையாவன: (1) இக்கதிர்கள் எதிர்மின்முனையிலிருந்து சிறிதும் பிறழாமல் நேராகப் பாய்ந்து செல்கின்றன. (2) வாயுவின் வழியாக மின்னிறக்கம் செய்யப் பயன்படும் கண்ணுடிக் குழாயின் உட்புறங்களில் இக்கதிர்கள் படுவதால்

பல வண்ண நிற ஒளி உண்டாகிறது. (3) ஏதாவது ஒரு பொருளை இக்கதிர்கள் பாய்ந்து செல்லும் வழியில் வைத்தால், அப்பொருளின் நிழல் மறுபக்கத்தில் விழுகிறது. (4) ஏதாவது ஓர் உருளையை செல்லும் வழியில் வைத்தால், அவ்வுருளையை இக் கதிர்கள் ஓரிடத்திலிருந்து தள்ளி உருண்டோடச் செய்கின்றன. (5) மிக மெல்லிய உலோகத் தகட்டின்மேல் இக் கதிர்களைப் பாய்ச்சினுல் உலோகத் தகடு சூடேறி, கண் கூசும் அளவுக்கு வெள்ளொளி உண்டாகிறது. (6) மின்புலம் மற்றும் காந்த வழியாக இக்கதிர்களைச் செலுத்தினுல், எதிர்மின்னேற்றப்பட்ட துகள்களைப் போல் இக்கதிர்கள் செயல்படுகின்றன. (7) கதிர்கள் செல்லும் வழியில் உள்ள பொருட்கள் எதிர் மின்னேற்றத்தைப் பெறுகின்றன. தான் செய்த சோதனைகளின்



படம் 1.
எதிர்மின்முனைக் கதிர்கள்

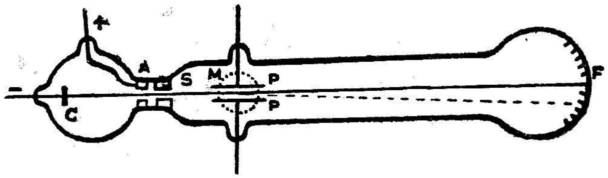
பயனுக தாம்ஸன் என்னும் விஞ்ஞானி எதிர் மின்முனைக் கதிர்கள் சாதாரண பொருள்களினின்றும் வேறுபட்ட தன்மைகள் பொருந்திய ஒரு பொருள் என்ற முடிவுக்கு வந்தார். அவருடைய சோதனையில் இக்கதிர்கள் அணுக்களை விட மிகக் குறைந்த எடையுள்ளவை எனத் தெரிந்தது. பிறகு மற்ற விஞ்ஞானிகள் செய்த சோதனைகளின்படி ஓர் எலக்ட்ரானின் எடை ஹைட்ரஜன் அணுவின் எடையில் 1/1837 பாகமாகும் எனத் தெரிகிறது.

மேலே சொன்ன விவரப்படி, எதிர்மின்முனைக் கதிர்கள் எதிர் மின்னேற்றப்பட்டு எதிர் மின்முனையிலிருந்து அதிவேகமாக வெளியேறும் துகள்கள் எனத் தெரிகிறது. இத்துகள்களை எலக்ட்ரான்கள் என அழைக்கிறோம். கரைசல்களில் உள்ள அயனிகளின் மின்னேற்ற அலகுக்குச் சமமான அளவு மின்னேற்றமுடைய துகளாக எலக்ட்ரான் செயல்படுகின்றது.

எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்திற்கும் எடைக்குமுள்ள விகிதம் $\left(\frac{e}{m}\right)$

J. J. தாம்சன் என்பவர் பத்தொன்பதாம் நூற்ருண்டின் இறுதியில் எதிர்மின் கதிர்களைப் பற்றி விரிவாக ஆராய்ந்து அவைகளின் பண்புகளைக் கண்டறிந்தார். அவர் பயன்படுத்திய கருவியின் படம் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. 'C' என்னும் எதிர் மின்முனையிலிருந்து கிளம்பும் கதிர்கள் A என்னும் நேர்மின் முனையிலுள்ள சிறு துளை வழியாகச் சென்று, S என்னும் சிறு பிளப்பு வழியாக வெளியாகின்றன.

கூடுதலான மின்னழுத்தமுடைய P.P. என்னும் இரு உலோகத் தகடுகளின் வழியாக எதிர் மின்முனைக் கதிர்கள் செலுத்தப் படுகின்றன. குழாய்க்கு வெளியேயுள்ள M என்னும் மின் காந்தத்திஞல் உண்டாகும் காந்தப்புலத்தின் வழியாகவும் இக்கதிர்கள் செல்கின்றன. குழாயின் சுவரில் கதிர்கள் விழுவதாலேற்படும் ஒளிப்புள்ளியினுதவியால், கதிர்க்கற்றை



படம் 2.
எலக்ட்ரான்களின் திசைவேகம் அளக்கும் கருவி

போகும் திசையில் உண்டாகும் விலகல் எவ்வளவு என்று கண்டறியலாம். குழாய்க்கு வெளியேயுள்ள F என்னும் அளவு கோல் இதற்குப் பயன்படுகிறது. முதலில் நேராகச் செல்லும் கதிர் கற்றை படும் இடத்தைக் குறித்துக் கொண்டு, காந்தப் புலத்தைச் செலுத்த வேண்டும். அப்பொழுது கதிர்க்கற்றை பாதையில் சற்று விலகும். விலகும் தூரத்திலிருந்து, கதிர்க் கற்றையின் வழியில் விலகலின் உண்டான வளைவின் ஆரத்தைக் (Radius of Curvature) கணக்கிடலாம். பிறகு கதிர்க்கற்றை மீண்டும் நேராகச் செல்லும்படி, மின்புலத்தைச் செலுத்த வேண்டும்.

J. J. தாம்ஸன் அவர்கள் எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்திற் கும் எடைக்குமுள்ள விகிதத்தைக் காணக் கையாண்ட முறை

யின் தத்துவம் பின்வருமாறு: எதிர் மின்னேற்றம் தாங்கிய எலக்ட்ரான் துகள்கள் நேராக வெகுவேகமாகப் பாய்ந்து செல்வதாக வைத்துக்கொள்வோம். எலக்ட்ரானின் எடை m என்றும், வேகம் v என்றும், அதன் மின்னேற்றம் e என்றும் கொள்வோம். அவைகள் செல்லும் திசைக்குச் செங்குத்தான திசையில் செயல்படும் காந்தப்புலத்தின் ஆற்றல் H எனக் கொள்வோம். ஒவ்வோர் எலக்ட்ரான் துகளின் மேலும் செயல்படும் காந்த விசையின் அளவு Hev ஆகும். இந்த விசை எலக்ட்ரானின் மேல் செயல்படுவதால் அத்துகளின் பாதை வளைகிறது. அவ்வளைவின் ஆரம் 'r' எனக் கொண்டால் எலக்ட்ரானின் மையவிலக்குவிசை (Centrifugal Force) $\frac{mv^2}{r}$ மின்புலத்தாலான விசைக்குச் சமமாகிறது. ஆகையால் $Hev = \frac{mv^2}{r}$ மற்றும் $\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$. எதிர் மின்கதிர்களின் மேல் காந்தப்புலத்தைச் செலுத்துவதனுலேற்படும் வளைவு வழியின் ஆரத்தை அளந்து விடலாம். அதாவது மேலுள்ள சமன்பாட்டில் வலப் புறத்தில் 'r' இன் மதிப்பு அளந்தறியலாம் H இன் மதிப்பு தெரியும். எலக்ட்ரானின் வேகம் v இன் மதிப்பைக் கண்டறிய வேண்டும்.

அடுத்து எலக்ட்ரானின் மேல் இயங்கும் மின்புலத்தின் ஆற்றல் X எனக் கொண்டால் அதன் மேல் இயங்கும் மின் விசையின் அளவு Xe ஆகிறது. ஒரே சமயத்தில் மின்புலமும், காந்தப்புலமும் எதிர்எதிராக எலக்ட்ரானின் மேல் செயல் படுவதால் அது தான் செல்லும் நேர்பாதையிலிருந்து விலகாமல் செல்கிறது. ஆகையால் எலக்ட்ரான் மேல் செயல்படும் மின்புல விசையும், காந்தப்புல விசையும் சமமாகிறது. அதாவது $Xe = Hev$ அல்லது $v = \frac{X}{H}$ ஆகவே, இரு புலங்களின் மதிப்பைக் கொண்டு, துகளின் வேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மேற்குறித்த முறையினுலும் மற்றும் பிற முறைகளினுலும், ஒரு கிராம் எலக்ட்ரான்களின் e/m மதிப்பு C.G.S. முறையில் சுமாராக 10^7 மின்காந்த அலகுகள் ஆகும்.

நேர்மின் கதிர்களும் புரோட்டான்களும் (Positive Rays and Protons)

எந்தப் பொருளும் மின் தன்மையற்று நடுநிலையிலுள்ளதால், அணுக்களும் நடுநிலையிலிருக்கின்றன. எதிர் மின்னேற்றமுள்ள துகள்களாகிய எலக்ட்ரான்களைக் கண்டுபிடித்த பிறகு, இவைகளுக்கு எதிரிடையாகவுள்ள நேர்மின் துகள்களைப் பொருள்

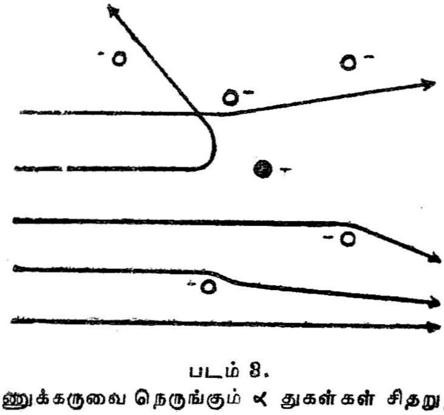
களில் தேடும் வேலை மும்முரமாக நடந்தது. 1886ஆம் ஆண்டு கோல்ட்ஸ்டீன் (Goldstein) என்னும் விஞ்ஞானி இம் முயற்சியில் வெற்றி கண்டார். அவர் பயன்படுத்திய மின் இறக்கக் குழலில், துளைகள் பொருந்திய எதிர்மின் முனையை வைத்தார். எதிர்மின் முனையிலுள்ள துளைகளின் வழியாக, ஒளி பொருந்திய கதிர்கள் பின் பக்கமாகச் செல்வதைக் கண்டார். இவ்வொளிக் கதிர்கள் *ZnS* தகட்டில் பட்டுக் கண்ணைப் பறிக்கும் ஒளியைக் கொடுத்தன. தாம்ஸன் என்னும் விஞ்ஞானி, இக் கதிர்கள் நேர்மின்னேற்றப்பட்டவை என்று கண்டு, அவைகளுக்கு நேர்மின் கதிர்கள் (Positive Rays) எனப் பெயரிட்டார். இக்கதிர்களின் மின்னேற்றத்தினளவும், மற்றும் *e/m* அளவும் மின்னிறக்கக் குழலில் அவைகளை உண்டாக்குவதற்குப் பயன்படும் வாயுக்களின் தன்மைகளைப் பொறுத்து மாறுபடுகின்றன. இக்கதிர்களின் எடையும், அவைகளை உண்டாக்கப் பயன்படும் வாயுவின் அணு எடை எண்ணும் அனேகமாகச் சமமாயிருக்கின்றன. ஆகையால், மின்னிறக்கக் குழலிலுள்ள வாயுவின் அணுக்கள் எலக்ட்ரான்களை இழந்து, இவ்வித நேர்மின் துகள்களாக வருகின்றன என்று தெரிகிறது. ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் வெளியேறிய அணுக்கள் இவ்வாறு நேர் மின்னேற்றத் துகள்களாக வருகின்றன என்று தெரிந்ததால், ஒவ்வோர் அணுவிலும் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட நேர்மின் துகள்கள் உள்ளன என்று உறுதியாகிறது. மின்னிறக்கக் குழலில் ஹைட்ரஜன் வாயு உள்ளபொழுது கிடைத்த நேர் மின் துகள்தான் மற்றெல்லா வாயுக்களினின்றும் கிடைத்த நேர் மின் துகள்களை விட எடையில் குறைவானதாகும். அந் நேர் மின் துகளின் எடை ஹைட்ரஜன் அணு எடைக்கு அநேகமாகச் சமமாகும். அதாவது எலக்ட்ரானைப்போல் 1837 பங்கு எடையுள்ளதாகும். இத் துகள்தான் நேர்மின்னேற்றப்பட்ட ஹைட்ரஜன் அயனியாகும். அதாவது ஓர் எலக்ட்ரானை இழந்த ஹைட்ரஜன் அணுவாகும். இத்துகளைத்தான் ருத்தர்ஃபோர்டு என்னும் விஞ்ஞானி புரோட்டான் என அழைத்தார். அநேகமாக எல்லா அணுக்கரு சம்பந்தப்பட்ட வினைகளில் புரோட்டான்கள் வெளி வருவதால், எல்லா வகையான அணுக்களிலும் இந் நேர்மின் துகள்களான புரோட்டான்கள் உள்ளன என்று முடிவுகட்டப்பட்டுள்ளது.

அணுவின் அமைப்பு : அணுக் கருக் கொள்கை (The Nuclear Theory of The Atom)

இந்த நூற்றாண்டின் தொடக்கம் வரை, அணுக்களின் உள்ளமைப்பைப் பற்றித் தெளிவான கொள்கையெதுவும் உருவாக

வில்லை. J. J. தாம்ஸன் அவர்களின் அணு அமைப்புக் கொள்கை, அணுவைப் பற்றி நாமறிந்த எல்லா விவரங்களுக்கும் காரணம் காட்டக் கூடியதாயில்லை. E. ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்கள் கொடுத்த அணுக்கருக் கொள்கைதான் அணுவின் அமைப்பைப் பற்றிய எல்லாக் கொள்கைகளுக்கும் மேலானதாகும். 1911 ஆம் ஆண்டு ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்கள் செய்த சோதனைகளின் பயனாக அவர் வெளியிட்ட உண்மையாவது : எல்லா அணுக்களிலும் அவைகளின் எடைகளும், நேர்மின்னேற்றங்களும் அவ்வணுக்களின் மத்தியிலுள்ள மிகச்சிறு கருக்களிலடங்கியிருக்கின்றன.

ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்களின் சோதனையாவது: மிக மெல்லிய தங்கத் தகட்டைக் கதிரியக்கப் பொருளிலிருந்து வெளிப்படும் துகள்களைக் கொண்டு தாக்கினார். இந்த α துகள் ஹைட்ரஜன் அணுவைப்போல் நான்கு பங்கு எடையுள்ளதாகவும், இரண்டு பங்கு நேர்மின்னேற்றப்பட்டும் உள்ளன. உண்மையில் அவைகள் நேர்மின்னேற்றப்பட்ட ஹீலியம் அயனிகளாகும். ஒரு சிறு ரேடியத் துண்டிலிருந்து α துகள்கள் எல்லாத் திசைகளிலும் வெளிவந்துகொண்டிருக்கும். ஈயத்தாலான



படம் 8.
அணுக்கருவை நெருங்கும் α துகள்கள் சிதறுதல்

பாளத்தின் சிறுதுளை வழியாக வெளியாகும் α துகள்கள், தங்கத் தகட்டை மோதுகின்றன. இப்படி மோதும் α துகள்களின் பாதைகளை, ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்கள் வெகு எச்சரிக்கையாகக் கவனித்தார். α துகள்களால் தாக்கப்பட்ட தங்க

அணுக்களின் பருமனளவு முழுவதும் கெட்டியாக இருந்தால். எல்லா α துகள்களும் ஓரளவு வளைந்து செல்லும். உண்மையில், பெரும்பான்மையான α துகள்கள் எவ்விதத் தடங்கலுமில்லாமல் நேரே சென்றதை ருத்தர்ஃபோர்டு கண்டார். 0·0004 மி.மீ. கனமுள்ள அதாவது சுமார் 1000 அணு அடுக்குகளுள்ள ஒரு தங்கத் தகட்டின் மேல் செலுத்திய சுமார் 10,000 α துகள்களில் ஒரு α துகள் மட்டும் நேர் வழியை விட்டு விலகியது தெரிந்தது. இப்படி வழி விலகிய α துகள் மட்டும் சுமார் 90° நேர்வழியை விட்டு விலகியது தெரிந்தது. தங்கத் தகட்டின் கனத்தை இரு மடங்காக வைத்தபொழுது, இரண்டு மடங்கு α துகள்கள் இவ்விதம் தங்களுடைய நேர் வழியை விட்டு சுமார் 90° விலகுகின்றன எனத் தெரிந்தது. ஆனால், அநேகமாக எல்லா α துகள்களும் தட்டுத் தடங்கலில்லாமல் தங்கத் தகட்டின் வழியாக வெளியேறிவிடுகின்றன. தங்க அணுக்களின் மேல் நேராக மோதுவதால்தான் α துகள்கள் இவ்வாறு சிதறி விடுகின்றன என்று நம்ப வேண்டியதாயிருக்கிறது. α துகள் பல அணுக்களில் மோதுண்டு கடைசியில் சிதறி வருவதாகக் கொள்ள முடியாது என்பதை ருத்தர்ஃபோர்டு நன்றாக விளக்கிக் காட்டினார். ஆகவே α துகள் ஒரு தனித்த அணுவில் மோதுவதன் காரணமாக வழி விலகி விடுகிறது என்னும் தத்துவப்படி பார்த்தால், அணுவின் நேர்மின்னேற்றம் முழுவதும், அதன் மத்திய பாகத்தில் ஒரு சிறு கருவில் (Nucleus) அடங்கி இருக்கிறது என்று புலப்படுகின்றது. இச்சிறு கருவைச் சுற்றி வெகு தூரத்தில், அணுவின் நேர்மின்னேற்றத்திற்குச் சமமான எதிர்மின்னேற்றப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் அமைந்திருக்கின்றன என்று ருத்தர்ஃபோர்டு வெளியிட்டார். இந்த எலக்ட்ரான்களுக்குப் புறவெளி எலக்ட்ரான்கள் (Extra Nuclear) எனப் பெயர். வெகு வேகமாக நகரும் α துகள், எலக்ட்ரானின் மேல் மோதுவதால், வழி விலகுவதில்லை. ஏனெனில், எலட்ரான்கள் α துகள்களைக் காட்டிலும் எடையில் மிகமிகச் சிறிய துகள்களாகும். ஆகவே அநேகமாக எல்லா α துகள்களும் நேர்வழியில் எவ்விதத் தடங்கலுமில்லாமல் செல்லும்பொழுது ஒரு சில α துகள்கள் மட்டிலும், அணுவின் நடுப்பாகத்திலுள்ள கருவுடன் மோதி அங்குள்ள நேர்மின் மின்னேற்றப் புலனுல் எடுத்துத் தள்ளப்பட்டுத் தன் வழியை விட்டுச் சிதறிவிடுகிறது.

இச்சோதனைகளின் பயனாக ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்கள் கீழ்க் கண்ட முடிவை வெளியிட்டார்: அணுக்கரு என்று சொல்லப்படும் அணுவின் மத்தியில் நேர்மின்னேற்றம் முழுமையும் உள்ளதென்றும், அதைச் சுற்றி அதே அளவுள்ள எதிர்மின்னேற்றப்

பட்ட எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன என்றும் வெளியிட்டார். மற்றும் அணுவின் எடையில் பாதியளவு அதன் நேர்மின்னேற்றத்தினளவு இருப்பதாகக் கண்டார். அதாவது A = 22 ஆனால், Z ன் மதிப்பு, 11 ஆகும் அதாவது (A என்பது அணு எடை எண். Z என்பது அணுவின் நேர்மின்னேற்ற அலகுகள்). அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்களின் தொகையும் Z ஆக இருக்க வேண்டும், ஏனெனில் நடுநிலையிலுள்ள அணுவில் நேர், எதிர் ஆகிய இரு மின்சாரங்களும் சம அளவில் இருக்க வேண்டும். மற்றும் எலக்ட்ரானின் எடை மிகக் குறைவாயிருப்பதால், அணுக்கருக் கொள்கையின்படி, அநேகமாக அணுவின் எடை முழுவதும் அதன் மத்தியிலுள்ள சிறு உறுப்பான கருவில்தான் அமைந்திருக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது.

ருத்தர்ஃபோர்டு அவர்களின் சோதனைகளிலிருந்து அணுக் கருவின் பருமனைப் பற்றியும் ஓர் அளவு கண்டறியலாம். கூலூம் விதியின்படி இரு நேர்மின்னேற்றப்பட்ட துகள்கள் எந்த அளவுக்கு நெருங்கி வரமுடியுமென்று கணக்கெடுத்து α துகளும், அணுக்கருவும் மிக நெருங்கிய நிலையைக்கண்டு, அதிலிருந்து அணுக்கருவின் ஆரத்தை சுமார் 10^{-13} இருந்து 10^{-18} செ.மீ. ஆக மதிப்பிட்டிருக்கிறார். வேறு பல சோதனைகளிலிருந்து அணுவின் ஆரம் சுமார் 10^{-8} செ.மீ. எனத் தெரிகிறது. ஆகவே அணுவின் பெரும்பான்மையான பாகம் ஒன்றும் இல்லாத இடமாகத்தான் கருதப்படுகிறது. ஆகவே ருத்தர் போர்டு சோதனையின்படி α துகள்கள் அணுவின் வழியாக எளிதில் ஊடுருவிச் செல்ல முடியுமென்று புலனாகிறது. எலக்ட்ரானின் பருமனிலிருந்து அணுவிலுள்ள பொருளின் அதாவது அணுக்கரு மற்றுமுள்ள எலக்ட்ரான்கள் இவற்றின் பருமனை அளவிடலாம். இதன் அளவு அணுவின் மொத்தப் பருமனில் சுமார் 10^{-12}-லிருந்து 10^{-15} வரை இருக்கலாமெனத் தெரிகிறது. அதாவது அணுவின் மொத்தப் பருமனில் அணுக்கருவின் பருமன் கோடி கோடியில் ஒரு பங்கு ஆகுமெனத் தெரிகிறது.

ருத்தர்ஃபோர்டின் α துகள் சிதறல் சோதனையின்படி அணு எடை எண்ணும், அணுக்கருவின் நேர்மின்னேற்ற அலகுகளும் சுமாராக 2 : 1 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன என்று தெரிந்தது. வான்டெர் புருக் (Vander Broek) என்னும் விஞ்ஞானி, அணுக் கருவின் நேர்மின்னேற்ற அலகுகளின் எண்ணும் (Z) தனிம வரிசை அட்டவணையில் அவ்வணுவின் வரிசை எண்ணும் சமமாயிருக்குமென்று குறிப்பிட்டார். அதாவது அணுக்கரு மின்னேற்ற அலகுகளும் (Nuclear Charge), அணு எண்ணும் (Atomic Number) சமமென்றாகிறது.

நியூட்ரான்

அணுக்கரு மின்னேற்ற அலகுகளும், அணு எண்ணும் சமமென்ருகிறது. ஆகையால். அணு எண்ணும் அணுக்கருவைச் சுற்றி இருக்கும் எலக்ட்ரான்களின் தொகையும் சமமாக இருத்தல் வேண்டும். ஏனெனில், மின் நடுநிலையிலுள்ள அணுவின் நேர்மின்னேற்றமும் எதிர் மின்னேற்றமும் சமமாயிருக்க வேண்டும். இந்த எலக்ட்ரான்களின் எடை அணுவின் மொத்த எடையில் மிகச்சிறிய அளவாகத்தான் உள்ளது. ஆகையால் தான் அணுவின் எடை முழுவதும் அணுக்கருவில் அடங்கி இருப்பதாகக் கொண்டோம். ஆகவே அணுக்கருவில் நேர் மின்னேற்றங் கொண்ட புரோட்டான்கள் இருக்கவேண்டுமென்பது புலனுகிறது. அப்படி இருந்தால்தான் அணுக்கருவின் நேர் மின்னேற்றத்திற்கும் அதன் எடைக்கும் காரணம் காட்ட முடியும். அணு எடை அளவுகோலில் பார்த்தால் புரோட்டானின் எடை ஒன்று என்று தெரிகிறது. ஆகவே அணுக்கருவிலுள்ள புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை (Z) உம் அணு எடை எண் (A) உம் சமமாயிருக்க வேண்டும். ஆனல் அணு எண்ணுக்குச் சமமான அணுக்கருவின் நேர்மின்னேற்ற அலகுகள், அணு எடை எண்ணைவிடக் குறைவானதாகும். அதாவது Aஐ விட Zஇன் மதிப்புக் குறைவானது. ஆகவே அணுக்கருவில், புரோட்டான்களைத் தவிர (A—Z) எலக்ட்ரான்களும் உள்ளன என்று தெரிவிக்கப்பட்டது. சில கதிரியக்கச் சிதைவு வினைகளில் எலக்ட்ரான்களும் வெளியிடப்படுவதால் இக்கருத்து உண்மையாயிருக்கலாம் என நம்பப்பட்டது ஆனல், மிகச் சிறிய அணுக்கருவில் எலக்ட்ரான்களையும், புரோட்டான்களையும் இவ்வளவு நெருக்கமாக அடைத்து வைத்தால், அவ்வணுக்கரு நிலைத்திருக்க முடியுமா என்பது ஐயத்துக்கிடமானதாகும்.

மின்னேற்றமில்லாமலும், அணு எடை எண் ஒன்ருகவுமுள்ள நியூட்ரான் என்னும் துகள் அணுக்கருக்களில் இருக்கலாமென்ற கருத்தை 1920 ஆம் ஆண்டு ருத்தர்ஃபோர்டு வெளியிட்டார். ஆனல் எந்தவிதமான சோதனையும் இக்கருத்துக்கு ஆதாரமாக இல்லை. பத்து ஆண்டுகளுக்குப் பிறகு W. Bothe, மற்றும் H. Becker ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும், α துகள்களை அணு எடை குறைவாயுள்ள பெரிலியம் அணுக்களின் மேல் மோதவிட்டுச் சோதனைகளை நடத்தியபொழுது. முன்பு எப்பொழுதும் காணுததும், மிக அதிக அளவில் ஊடுருவிச் செல்லக் கூடியதுமான கதிர்கள் வெளிவருதைக் கண்டார்கள். அக்கதிர்கள் ஹைட்ரஜன், ஹீலியம், கரி முதலிய அணுக்களி

லிருந்து புரோட்டான்களை வெளியேற்றும் வன்மை படைத்ததாயிருந்தன. இக்கதிர்களின் எடை மற்றும் வேகம் இவைகளைக் கொண்டு, J. Chadwick என்னும் விஞ்ஞானி, இவைகள் வெறும் கதிர்களாயிருக்க முடியாது என்னும் கருத்தை வெளியிட்டார். ஆகவே கதிர் என்று கருதப்படுவது, புரோட்டானின் எடைக்குச் சமமான எடை உள்ளது என்றும் ஆனல் மின்னேற்றமற்ற நிலையிலுமுள்ள ஒரு துகள் என்றும், முன்னுல் ருத்தர்ஃபோர்டு சொன்ன நியூட்ரானுகத்தான் இருக்க முடியுமென்றும் வெளியிட்டார். மேலும் நடத்திய சோதனைகளின் பயனுக நியூட்ரான்கள் அணுக்களில் காணப்படும் உண்மையான துகள் எனவும், அவைகளுக்குப் பல விந்தையான குணங்கள் உள்ளன எனவும் அறியப்பட்டது. நியூட்ரானின் எடை 1·00866 என்று கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

அணுக்கருவின் அமைப்புக்கு நியூட்ரான்கள் எவ்வகையில் பயன்படுகின்றன என்பதை ஹைஸன்பர்க் என்னும் விஞ்ஞானி சோதனைகள் மூலம் கண்டார். நியூட்ரானின் எடையும், புரோட்டானின் எடையும் அநேகமாகச் சமமாயிருப்பதால், ஓர் அணுக்கருவில் Z புரோட்டான்களும் (A—Z) நியூட்ரான்களும் இருந்தால், அந்த அணுவின் எடையும் (Mass), அணு எடை எண் (A) உம் சமமாகிறது. மற்றும் அணுக்கருவின் நேர் மின்னேற்றமும் அணு எண்ணும் Z என்றும் தெரிகிறது. முன்னுல் தெரிவித்த கருத்துப்படி அணுக்கருவில் எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதாக இப்பொழுது யாரும் நம்பவில்லை. மாறுக அணுக்கருவில் புரோட்டான்களும், நியூட்ரான்களும் இருப்பதாகத்தான் பல காரணங்களினுல் நம்பப்படுகிறது. இதற்கு ஒரு முக்கியமான காரணம் என்னவெனில் இக்கருத்தைக்கொண்டு அணுக்கரு நிலைத்திருக்கும் தன்மையுள்ளதாக விளக்க முடியும். அணுக்கருவில் புரோட்டான்களும், நியூட்ரான்களும் மட்டும் இருக்கின்றன என்னும் கருத்தை ஒப்புக்கொண்டால் அநேகமாக எல்லாத் தனிமங்களிலும் அணுக்களின் எடைகளும் முழு எண்களாகத்தான் இருக்க வேண்டும். உண்மையில் இந்த நிலையைத்தான் நாம் காண்கிறோம். குளோரின் (35.46) போன்ற சில அணுக்களின் எடைகள் பின்னத்தில் அமைந்திருப்பது உண்மைதான். இதற்குக் காரணம் குளோரின் தனிமத்தில் 35, 37 ஆகிய அணு எடை எண்ணுள்ள அணுக்கள் இருப்பது கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. ஐசோடோப்புகளைப்பற்றிப் படிக்கும்பொழுது இக்கருத்து நன்கு புலப்படும்.

அணு எண் (Atomic Number)

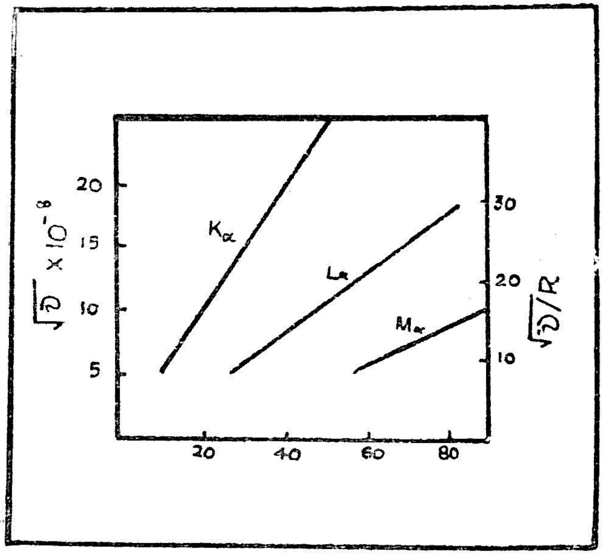
மாஸ்லியின் சோதனை : ஒரு தனிமத்தை எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டு தாக்கும்பொழுது அத்தனிமத்திற்குத் தனிச்சிறப்புள்ள X-கதிர்கள் வெளியேறுகின்றன. H. G. J. Moseley என்னும் விஞ்ஞானி, பல தனிமங்கள் அல்லது அவைகளின் சேர்மங்களை எதிர் எதிர் மின் முனையாகப் (Anti Cathode) பயன்படுத்தி அவைகளின் தனிச் சிறப்பான X-கதிர்களைச் சோதித்தார். அவ்வாறு செய்த ஒரு சோதனையில் பொட்டாசியம் பெர்ரோ சயனைடு (Potassium Ferrocyanide) படிகத்தை விளிம்பு வளைவு கீற்றணி (diffraction grating) ஆகப் பயன்படுத்தி, வெளிவரும் X-கதிர்களை, ஒளிப்படத் தகட்டில் விழும்படி வைத்தார். X-கதிர் நிறமாலையிலுள்ள கோடு காணும் இடத்திலிருந்து தனிச்சிறப்புள்ள X-கதிர்களின் (Characteristic X-Rays) அதிர்வு எண்ணைக் (Frequency) கணக்கிட்டுவிடலாம். இப்படிப் பல தனிமங்களைக் கொண்டு சோதனைகள் செய்து பார்த்தபொழுது, தனிமங்களின் அணு எண்களும், அவைகளின் தனிச்சிறப்பு X-கதிர்களின் அதிர்வு எண்களும் ஒரே சீராக மாறுபாடு அடைகின்றன. ஏதாவது ஒரு X-கதிர் தொடரிலுள்ள கதிர்களின் அதிர்வு எண்ணிற்கும் அக்கதிர்களைக் கொடுக்கும் தனிமத்தின் அணு எண்ணிற்குமுள்ள உறவைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டினால் குறிக்கலாம்.

$$\sqrt{\nu} = a\,(Z - b)$$

இங்கு ν என்பது X-கதிர்களின் அதிர்வெண்ணாகும், a என்பது ஒரு மாறிலி. b என்பது குறிப்பிட்ட X-கதிர் தொடரிலுள்ள எல்லாக் கோடுகளுக்கும் சமமான எண்ணாகும். ஒரு தனிமத்தின் தனிச் சிறப்புள்ள X-கதிர்கள் K-கதிர்கள் என்றும், L-கதிர்கள் என்றும் இரண்டு அல்லது மூன்று இரட்டைக் கோடுகளாகக் காணப்படுகின்றன. இரட்டையில் ஒரு கோடு அழுத்தந்திருத்தமாக இருக்கும். மற்றொன்று மங்கலாக இருக்கும். அணு எண்ணையும் $\sqrt{\nu}$ ஐயும் பயன்படுத்தி வரைகோடு வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கும். அலுமினியத்திலிருந்து சில்வர் வரை K-கோடுகளும், ஸிர்கானியத்திலிருந்து கோல்டு வரை L-கோடுகளும், மோஸ்லி வரைந்த வரைபடத்தில் தெளிவாகக் கிடைத்தன.

அணு எடை எண்ணைக் கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால் ஒழுங்கான நேர்கோடுகள் கிடைப்பதில்லை. இந்த முடிவை ஆராய்ந்து பார்த்தால், அணு எண்தான் தனிமத்தின் அடிப்

படை எண் என்றும், அணு எடை எண் அல்லவென்றும் தெரிகிறது. ஆகவே அணு எண் அல்லது அணுக்கருவின் நேர் மின்னேற்றந்தான் ஒரு தனிமத்தின் மிக முக்கியமானதும் அடிப்படையானதுமான குணமென்று மாஸ்லி அவர்கள் முடிவு கட்டினார்கள்.



படம் 4.

தனிச்சிறப்புள்ள X-கதிர்களின் அதிர்வு எண்கள், அணு எண்களைச் சார்ந்திருத்தல்

அணுவில் எலக்ட்ரான்கள் அமைந்திருக்கும் முறை (Distribution of Electrons in an Atom)—*அணுக்கருப் புற எலக்ட்ரான்களின் கூடு அமைப்பு* (Shell Structure of Extra Nuclear Electrons)

அணுக் கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எதிர் மின்னேற்றமும் அணுக்கருவின் நேர்மின்னேற்றமும் சமமாயிருக்க வேண்டுமென்றும், அவைகளின் எண்ணிக்கையும் அணு எண்ணும் ஒன்றென்றும், அணுக்கருவைச் சுற்றி அவை

அமைந்திருக்கின்றன என்றும் கண்டோம். அணுக்கரு வைச் சுற்றிப் புற எலக்ட்ரான்கள் எவ்வகையில் அடுக்கி வைக் கப்பட்டிருக்கின்றன என்பதைப் பார்ப்போம். முதன் முதலாக Langmuir என்னும் விஞ்ஞானி மற்ற விஞ்ஞானிகள் முன்னால் வெளியிட்ட கருத்துகளுக்கிசைய அணுக்கருப் புற எலக்ட்ரான் களைப் பற்றித் தன்னுடைய கருத்தை வெளியிட்டார். அதாவது தனிம அட்டவணையில் '0' (Zero) பிரிவிலுள்ள மந்த வாயுக் களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு மிக நிலையான அமைப்பு உடை யது. அவைகளிலுள்ள எலக்ட்ரான் கூடுகள் அனைத்தும் நிரம் பிய நிலையில் உள்ளன என்பதாகும். ஓர் அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் அணு எண்ணும் ஒன்றாகும். மந்த வாயுக்களின் அணு எண்கள் 2, 10, 18, 36, 54, 86 ஆகும். இந்த எண்கள் தொடர்ச்சியாக உள்ள எலக்ட்ரான் கூடுகளை நிரம்பிய நிலையிலுள்ளவையாகக் காட்டுகின்றன. ஆகவே ஒவ்வொரு கூட்டிலுமுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண் களைக் கணக்கிட வேண்டுமானால், ஒரு மந்த வாயுவிலுள்ள மொத்த எண்ணிக்கையிலிருந்து அதற்கு முந்தைய மந்த வாயுவி லுள்ள எலக்ட்ரான்களைக் கழித்தால் கிடைக்கும். இவ்வகை யில் கிடைத்த எண்களாவன: 2, 8, 18, 18, 32 ஆகும். ஆகவே தொடர்ச்சியாக உள்ள எலக்ட்ரான் கூடுகளில் நிரம் பிய நிலையிலுள்ள எலக்ட்ரான் எண்களை இவ்வெண்கள் குறிக் கின்றன. இந்த எண்கள், தனிம அட்டவணையின் தொடர்ச்சி யான பல வரிசைகளிலுள்ள (Period) தனிமங்களின் எண் களாகும். ஆகவே ஒவ்வோர் எண்ணும் கார உலோகத்தி லிருந்து தொடங்கி மந்த வாயுவுடன் முடிவடையும் தனிமங் களில் எலக்ட்ரான்கள் ஒவ்வொன்றாகக் கூடிக்கொண்டே போவ தைக் காட்டுகிறது. அட்டவணையில் தனிமங்களின் குணங்கள் சீராக மாறிக்கொண்டு வருவதை, Langmuir இந்த எலக்ட்ரான் அமைப்பின் வழியாக விளக்கினார். மற்றும் எட்டு எலக்ட்ரான் கள் கொண்ட பிரிவுகள் இரண்டுக்குப் பிறகு 18 எலக்ட்ரான்கள் கொண்ட கூடு தொடங்குவதைக் கொண்டு, எட்டாவது பிரிவி லுள்ள இடைநிலைத் தனிமங்களுக்குக் கணக்குக் கொடுத்தார். மேலும் 32 எலக்ட்ரான்கள் உள்ள பிரிவு வளர்ந்ததை வைத்து அருமண் உலோகங்கள் (Rare Earth Metals) அமைந்ததற்கு காரணங் காட்டினார், இப்பிரிவில் உள்ள கூட்டிலுள்ள முதல் 18 எலக்ட்ரான்களும் அடுக்கப்பட்டிருக்கும் அமைப்புத் தொடர்ந்து வரும் இரண்டு கூடுகளில் ஒவ்வொன்றிலும் 18 எலக்ட்ரான் கள் எவ்வகையில் அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றனவோ அவ்வகை யில் அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. பிறகு 19ஆவது எலக்ட்ரான் முதல் வேறு ஒரு வகையாக அவைகள் அடுக்கப்பட்டிருக்

கின்றன. இந்த வாதத்தின்படி பார்த்தால் 2+8+8+18+18+18=72ஆவது தனிமம்தான் அருமண் உலோக வரிசையில் கடைசியாக இருக்க வேண்டும் உண்மையும் இதுவே.

Langmuir அவர்களின் கருத்துகளை C. R. Bury அவர்கள் சிறிது மாற்றி அமைத்தார். அதாவது தொடர்ச்சியாகவுள்ள ஒவ்வோர் எலக்ட்ரான் கூட்டிலுமுள்ள அதிகபட்ச எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அமைப்பான 2, 8, 8, 18, 18, 32 என்னும் அமைப்பை ஒத்துக்கொண்டார். ஆனால் ஒரு தனிமத்தின் வெளிப்புறக் கடைசிக் கூட்டில் எட்டு எலக்ட்ரான்கள் மட்டுமே இருக்கமுடியுமென்ற கருத்தை வெளியிட்டார். ஒரு கூட்டிற்கு மேலே உள்ள கூட்டில் எலக்ட்ரான்கள் புக ஆரம்பித்த பிறகுதான் முதல் கூட்டில் எட்டுக்கு மேல் எலக்ட்ரான்கள் புக முடியுமென்று சொன்னார். Langmuir கருத்துப்படி, புதிய கூடு உருவாவதற்கு முன் அதற்கு முந்திய கூட்டில் எலக்ட்ரான்கள் நிறைந்திருக்க வேண்டுமென்பதாகும். ஆனால் Bury கருத்துப்படி வெளிக் கூட்டில் எட்டு எலக்ட்ரான்கள் புகுந்தவுடன், தொடர்ந்து வரும் எலக்ட்ரான்கள் அடுத்த கூட்டில் புகத் தொடங்கும் என்பதாகும். அதாவது மூன்றாவது கூடு 18 எலக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக்கூடியதாயிருப்பினும், எட்டு எலக்ட்ரான்கள் புகுந்தவுடன், மேற்கொண்டு புகும் எலக்ட்ரான்கள் நான்காவது கூட்டில்தான் புகுகின்றன. தனிம அட்டவணையின் நான்காவது பிரிவில் உள்ள தனிமங்களில் மூன்றாவது கூட்டில் சீராக எலக்ட்ரான்கள் புகுந்து நிரப்புகின்றன.

குவான்டம் கொள்கை (Quantum Theory)

குறைபாடற்ற வெப்பப் பரப்பியான (Perfect Radiator) கருநிறப்பொருள் வெளிவிடும் ஒளிக்கதிர்களின் ஆற்றல் ஒரே அளவாக வெளிவருவதில்லை. அப்பொருளின் தனிவெப்பநிலையுடன் வெளிவரும் கதிர்களின் அலைநீளம் தலைகீழ் விகிதத்திலிருக்கும்பொழுது வெளிவரும் ஆற்றல் உச்சக் கட்டத்தை அடைகிறது. கரும்பொருள் வெளிவிடும் ஆற்றலின் மொத்த அளவு தனிவெப்பத்தின் நான்காவது படிக்குறி (T^4) அளவுக்கு நேர்சமவிகிதமாயிருக்கிறது. மேற்கூறிய விவரங்களுக்குக் காரணங்கள் காண்பதற்குப் பல சமன்பாடுகள் பயன்படுத்தப்பட்டன. ஒன்று இச்சமன்பாடுகள் மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் அல்லது மிக உயர்ந்த வெப்பநிலையில் உள்ள மாற்றங்களைக் காட்டுகின்றனவன்றிச் சாதாரணச் சூழ்நிலையில் உள்ளவைகளை அல்ல. கடைசியில் 1900-ம் ஆண்டு Max Planak என்னும் விஞ்ஞானி நிலையான கொள்கையை வெளியிட்டார்.

அதாவது ஓர் அலைவதிர்வுள்ள பொருளுக்குத் (Oscillator or Vibrator) தொடர்ச்சியாக ஆற்றலை உட்கொள்ளவோ அல்லது வெளியிடவோ இயலாது. ஆனால் அப்பொருளின் அதிர்வு எண்ணைப் பொறுத்து, ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு அல்லது அதைப் போன்ற முழு மடங்குகள் அளவு ஆற்றலை வெளி விடும் அல்லது உட்கொள்ளும். அதாவது ஒரு பொருளின் ஆற்றல் தொடர்ச்சியாக மாறிக்கொண்டிருப்பதில்லை. மாறாக அவ்வாற்றல் முழு எண்ணளவு குவான்டங்கள் (Quanta) அளவில் மாறுபடுகின்றன. ஆகவே ஒரு பொருள் குவான்டங்கள் என்று சொல்லும் ஆற்றல் குவியலாகத்தான் உட்கொள்ளும் அல்லது வெளிவிடும். இக்கருத்தைத்தான் குவான்டம் கொள்கை எனச் சொல்கிறோம். பிளாங்கின், குவான்டம் கொள்கையை $E=h\nu$ என்னும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம். இங்கு E என்பது குவான்டத்தின் ஆற்றலையும், ν என்பது அலைவதிர்வுள்ள பொருளின் அதிர்வு எண்ணையும் h என்பது பிளாங்க் மாறிலியையும் (Plank's Constant) குறிக்கின்றன. பிளாங்கின் கொள்கையை விஞ்ஞான மேதையான ஐன்ஸ்டீன் மேலும் விரிவுபடுத்தினார். அவருடைய கருத்துப்படி கதிர்கள் உட்கொள்ளப்படும்பொழுதும், வெளிவிடப்படும்பொழுதும் மட்டும், குவான்டங்களாகச் செயல்படுவதோடல்லாமல், ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்துக்குப் பாய்ந்து செல்லும் பொழுதும் ஒளியின் வேகத்தில், போட்டான்கள் (Photons) என்று சொல்லும் குவாண்டங்களாகத்தான் செல்லுகின்றன. இப்படிச் செல்லும் போட்டான்களுக்கும் $E=h\nu$ என்னும் சமன்பாடு பொருந்தும். கதிர்கள் அலைகள் வடிவில் அமைந்து நகருகின்றன என்ற தொன்றுதொட்டு வரும் கருத்துக்கு, இக் கருத்து வேறுபட்டிருக்கிறது. ஆயினும் இப்பொழுதுள்ள கருத்து கதிர்கள், அலைகளாகவும், துகள்களாகவும் செயல் படுகின்றன என்பதாகும். ஆனால் மாறுபட்ட சூழ்நிலைகளில் கதிர்கள் வேறுபட்ட முறையில் செயல்படுகின்றன. அதாவது ஒரே நேரத்தில் ஆற்றல் கதிர் அலையாகவும் துகளாகவும் செயல்பட முடியாது. ஒன்று அலையாகச் செயல்படவேண்டும் அல்லது துகளாகச் செயல்படவேண்டும். ஐன்ஸ்டீன் திருத்தப்பட்ட குவான்டம் கொள்கையின் உதவி கொண்டு, ஒளிமின் விளைவு (Photo Electric Effect) எப்படி உண்டாகிறது என்பதற்கு ஒரு சமன்பாடு மூலம் விளக்கம் தந்தார். $h\nu=\frac{1}{2}mv^2+P$. இங்கு $h\nu$ என்பது படுகதிரிலுள்ள (Incident Radiation) போட்டான்களின் ஆற்றலாகும், $\frac{1}{2}mv^2$ என்பது வெளியேறும் எலக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றலாகும். இந்தச் சமன்பாட்டின்படி, படுகதிரின் அதிர்வு எண் குறிப்பிட்ட

அளவுக்கு அதிகமாக இருக்கும் நிலையில் அதாவது $h\nu$இன் மதிப்பு Pஇன் மதிப்பைவிடக் குறிப்பிட்ட குறைந்த அளவு அதிகமாகும் நிலையில்தான் ஒளிமின்விளைவு நிகழும் எனத் தெரிகிறது. ஒளிமின்விளைவு நிகழ்த்தும் கதிரின் குறைந்த அளவு அதிர்வு எண்ணைச் சோதனை மூலம் கண்டறியலாம். இதை $\nu 0$ எனக்கொண்டால் $h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu 0$ என்றாகிறது. அதாவது $\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu 0)$ இச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு பிளாங்க்கின் மாறிலியின் மதிப்பு 6.57×10^{-27} எர்க் சகிண்ட் எனக் கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது. மற்ற முறைகளில் கண்ட மதிப்பு 6.664×10^{-27} எர்க் சகிண்ட் ஆகும்.

அணு நிறமாலை (Atomic Spectra)

ஒரு திடப்பொருளைக் கண்கூசும் அளவுக்கு வெப்பமூட்டினால், அது தொடர்ச்சியான நிறமாலையைக் கொடுக்கும். அதே சூழ்நிலைகளில் வாயுக்களும் ஆவிகளும் கொடுக்கும் நிறமாலைகள் மிகவும் சிக்கலானவைகளாகவும், பல கோடுகளும் பட்டைகளும் பொருந்தியவைகளாகவும் உள்ளன. இவைகள் நிறமாலையில் குறிப்பிட்ட இடங்களில் குறிப்பிட்ட அலைநீளங்களுடன் காணப்படுகின்றன. கோடு நிறமாலை (Line Spectra) அணுக்களிலிருந்து கிடைப்பதால் அக்கோடுகளை அணு நிறமாலை என அழைக்கிறோம். இந்த அணுநிறமாலையிலிருந்து தான் அணுக்கருப்புற எலக்ட்ரான்களைப்பற்றி முழு விவரமும் அறிகிறோம்.

அணுநிறமாலையை உண்டாக்குவது அல்லது கிளர்வுறச் செய்வது, பல முறைகளில் செய்யலாம். நாம் சோதனைக்கு எடுத்துக்கொண்ட தனிமத்தைக் கொண்ட குளோரைடு போன்ற சேர்மத்தை புன்சன் அடுப்பில் நன்றாகச் சூடு செய்தால், சாதாரணமாக புன்சன் சுடரில் அத்தனிமத்திற்குரிய நிறம் தோன்றும். நிறமாலைகாட்டி (Spectroscope) வழியாகப் பார்த்தால் அத்தனிமத்திற்குரிய கோடுகள் தெளிவாகத் தெரியும். வாயு அல்லது ஆவி வழியாக மின்பிறையைச் (Electric Arc) செலுத்துவதன் வழியாகவும் அணுநிறமாலையை அடையலாம்.

அணுநிறமாலைக்கு போர் (Bohr) *அவர்களின் கொள்கை*
(Bohr's Theory of Atomic Spectra)

அணுக்கருவுக்குப் புறமுள்ள எலக்ட்ரான்கள், அணுக்கருவின் நிலைமின் ஆற்றலின் (Electro Static) காரணமாக உள்ளே விழுந்துவிடாமலிருக்க, அவ்வெலக்ட்ரான்கள்

அணுக்கருவைச் சுற்றிக்கொண்டே இருப்பதாக ருத்தர்ஃபோர்டு கருத்து வெளியிட்டார். இதனால் அணுக்கருவின் உள்ளிழுப்பு விசையும் சுழன்றுவரும் எலக்ட்ரான்களின் புற ஈர்ப்பு விசையும் (Centrifugal Force) சமமாகின்றன. ஆனால் இதைப்போன்ற ஒரு அமைப்பு நிலைத்திருக்க முடியாது. சூரியனைக் கிரகங்கள் சுற்றி வருவதைப்போல் எலக்ட்ரான்கள் அணுக்கருவைச் சுற்றி வருகின்றன என்று சொல்வது பொருந்தாது. ஏனெனில் அணுக்கரு, எலக்ட்ரான் ஆகிய இரண்டு பொருள்களுமே மின்னேற்றப்பட்டவையாகும். எந்தப் பொருளும் மற்றொரு பொருளை மாறாத வேகத்தில் சுற்றி வந்துகொண்டிருந்தால், r என்பது வட்டத்தின் ஆரமாகவும், v என்பது சுற்றும் பொருளின் வேகமாகவும் கொண்டால் அப்பொருளின் முடுக்கம் (Acceleration) வட்டத்தின் மத்திய பாகத்தை நோக்கி $\frac{v^2}{r}$ ஆகும். ஆனால் அப்பொருள் ஓர் எலக்ட்ரானால், பௌதிக விதிகளின்படி சுற்றிக்கொண்டிருக்கும் பொழுது கதிர்களை வெளிவிட்டுக்கொண்டிருக்கவேண்டும். ஆகவே தொடர்ந்து ஆற்றலை வெளிவிட்டுக்கொண்டே சுற்றிவரும் எலக்ட்ரானின் சுற்றுவழியின் ஆரம் (Radius of Curvature) குறைந்து கொண்டே வரும். இதனால் எலக்ட்ரான் வட்டமாகச் சுற்றும் வழியை விட்டு வரவர உள்நோக்கி நெருங்கிவந்து கடைசியில் அணுக்கருவோடு சேர்ந்து விடும். மற்றும் குவான்டம் கொள்கைப்படி குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் நிறமாலையிலுள்ள கோடுகள் எப்படி உண்டாயின என்பதை விளக்குவதும் கடினம். அணுவின் நிறமாலை, சுற்றிக்கொண்டிருக்கும் எலக்ட்ரான் வெளிவிடும் ஆற்றலோடு தொடர்புடையது. எலக்ட்ரானின் சுற்றுவழியின் ஆரம் மாறினால், அது வெளிவிடும் ஆற்றலும் மாறும். ஆகையால் எலக்ட்ரானின் முடுக்கமும் மாறும். இவ்வித காரணங்களினால் அணு நிறமாலை எல்லா அதிர்வு எண்களையும் உடைய கதிர்களை உள்ளடக்கிய ஒரு தொடர்ச்சியான நிறமாலையாகத்தான் இருக்கவேண்டுமேயல்லாது குறிப்பிட்ட வரிசைகளிலுள்ள கோடுகளைக் கொண்டதாக இருக்கமுடியாது. இவ்வகை இடையூறுகளைப் போக்குவதற்காக போர் அவர்கள் ஒரு புரட்சிகரமான கருத்தை வெளியிட்டார். அதாவது எலக்ட்ரான் எப்பொழுதும் வரையறுக்கப்பட்ட வட்டத்தில்தான் சுற்றுகிறது என்றும் அப்படி அது சுற்றிக்கொண்டிருக்கும் பொழுது கதிர்களை வெளிவிடுவது அல்லது உட்கொள்ளுவது கிடையாது என்றும் வெளியிட்டார். ஒரு எலக்ட்ரான் முடுக்கத்தோடு ஓடிக்கொண்டும் அதே நேரத்தில் ஆற்றல் கதிர்களை வெளிவிடுவதுமில்லை என்னும் கருத்து, தொன்றுதொட்டு

வழக்கிலுள்ள விஞ்ஞானக் கருத்துக்கு எதிரானது. ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானுக்கும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நிலையான வட்டம் (Stable orbit) அமைந்திருக்க வாய்ப்பு இருக்கிறது என்றும், ஒவ்வொரு நிலையான வட்டத்தையும் அசைவற்ற நிலை (Stationary state) என்றும் சொன்னார். இந்த நிலைகளுக்கு இப்பொழுது எலக்ட்ரானுடைய அல்லது அணுவினுடைய ஆற்றல் மட்டங்கள் (Energy Levels) எனப்பெயர். போரின் கருத்துப்படி மேற்சொன்ன நிலைகள் அல்லது ஆற்றல் மட்டங்கள் மொத்தம் எவ்வளவு உள்ளன என்பதை குவான்டம் கொள்கைப்படி, எலக்ட்ரானின் சுற்றுப் பாதையின் கோண உந்தத்தின் (Angular Momentum) அளவு $\frac{h}{2\pi}$ அல்லது அதன் முழு எண் மடங்குகள் ஆகும் என அறியலாம். இங்கு h என்பது பிளாங்கின் மாறிலி. இக்கருத்தை வெளியிடும்பொழுது எதற்காக உந்தத்தை $h/2\pi$ அலகுகளில் முழு எண் மடங்குகளாக வரையறுக்க வேண்டுமென்ற காரணத்தைக் காட்டவில்லை. இம்முறையைக் கையாண்டால் பிழை இல்லாத முடிவுகள் கிடைக்கின்றன என்பதல்லாமல் வேறு குறிப்பிடத்தக்க காரணங்கள் கிடையா. பின்னால், அலைஇயக்கவியல் (Wave Mechanics) இதற்குச் சரியான காரணங்களைக் காட்டியது. வட்டப்பாதையில் சுற்றும் துகளின் கோண உந்தம் mvr ஆகும். இங்கு m என்பது துகளின் பொருண்மை (Mass), v என்பது அதன் வேகம், r சுற்றுப் பாதையின் ஆரம் ஆகும். ஆகவே போர் அவர்களின் கருத்துக்களின்படி $mvr = n.\frac{h}{2\pi}$ ஆகும். இங்கு n என்பது குவான்டம் எண் (Quantum Number) என்று ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டத்திற்கும் குறிக்கப்பட்ட முழு எண்ணாகும். இச் சமன்பாட்டின்படிப் பார்த்தால் n-இன் மதிப்பு உயரும் பொழுது சுற்றுப் பாதையின் ஆரமான r-இன் மதிப்பு உயருமென்று தெரிகிறது. ஆகவே குவான்டம் எண்கள் எனப்படுவன, அணுக்கருவிலிருந்து தொடங்கி ஒவ்வொன்றுகவுள்ள பல ஆற்றல் மட்டங்களின் வரிசை எண்களாகும். முதல் ஆற்றல் மட்டம் அல்லது நிலையான வட்டத்திற்கு குவான்டம் எண் ஒன்று, இரண்டாவதற்கு 2 என்று போகப் போக எண் வரிசைகூடிக் கொண்டு போகும்.

கடைசியாக போர் அவர்கள் சொன்ன கருத்து பின் வருமாறு: ஒரு எலக்ட்ரான் ஒரு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து மற்றொரு ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தாவினால் குறிப்பிட்ட நிறமாலைக் கோட்டைக் கொடுக்கும். குறிப்பிட்ட அதிர்வு எண்ணுடைய

வீசுகதிர் ஆற்றலை வெளிவிடும் அல்லது உட்கவரும். வீசுகதிர் ஆற்றலின் அதிர்வு எண், எலக்ட்ரானின் தொடக்க நிலை இறுதி நிலை இவைகளைப் பொறுத்திருக்கும். எலக்ட்ரான் குதிப்பதற்கு முதலில் சுற்றி வந்த ஆற்றல் மட்டத்திலிருக்கும் பொழுது அதன் ஆற்றல் E' என்றும், அது குதித்த பிறகு சுற்றி வரும் ஆற்றல் மட்டத்திலிருக்கும் பொழுது, அதன் ஆற்றல் E'' என்றும் கொண்டால் குவான்டம் கொள்கைப்படி $E'-E''=h\nu$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இந்தச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, எலக்ட்ரான் குதித்ததனால் உண்டான நிறமாலைக் கோட்டின் அதிர்வு எண்ணைக் கணக்கிடலாமென போர் கூறினர். அதாவது அதிர்வு எண்ணை அலை எண்ணாக மாற்றினால் (Wave Numbers) $\nu=\bar{\nu}$ C. இங்கு $\bar{\nu}$ என்பது அலை எண் ஆகும். ஆகவே $E'-E''=ch\bar{\nu}$ அல்லது $\bar{\nu}=\frac{E'-E''}{hc}$ முடிவாக ஒரு சுற்று வழியிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு நிகழும் ஒவ்வொரு ஆற்றல் மாற்றத்திற்கும் பொருத்தமான ஒரு அதிர்வு எண்ணுடைய ஒரு நிறமாலைக் கோடு உண்டாவது தெளிவாகிறது. இந்த முடிவுக்கு போர் அதிர்வு எண் விதி எனப் பெயர். (Bohr Frequency rule).

பொதுவாக அணுக்கருக்கு வெப்ப மூட்டினாலும், அவைகளின் வழியாக மின்னிறக்கம் செய்தாலும், அவைகளிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஆற்றலை உட்கொள்ளுகின்றன. இக்காரணத்தால் அவைகள் உட்புறமிருக்கும் சுற்றுவழிகளிலிருந்து வெளிப்புறமுள்ள சுற்றுவழிகளுக்கு, அதாவது குறைந்த ஆற்றலுடைய சுற்றுவழியிலிருந்து மிகுந்த ஆற்றலுடைய சுற்று வழிகளுக்குப் பாய்ந்து செல்கின்றன. மறுபடியும் இந்த எலக்ட்ரான்கள் அதிக ஆற்றல் பொருந்திய மட்டங்களிலிருந்து குறைந்த ஆற்றல் பொருந்திய மட்டங்களுக்குப் பாய்கின்றன. இப்படிப் பாயும் பொழுது குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. அப்படி நிகழும் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானின் இடமாற்றத்திற்கும் வெளியாகும் நிறமாலையில் (Emission Spectrum) ஒரு கோடு தோன்றும். ஒவ்வொரு அணுவிலும் பலதரப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்கள் பல உள்ளதால், எலக்ட்ரான்கள் ஒரு இடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்துக்குத் தாவுவதும் ஒரே சமயத்தில் ஏராளமாக நிகழுமாகையால், நிறமாலையில் ஏராளமான கோடுகள் மிக நெருக்கமாகத் தோன்றும். உறிஞ்சும் நிறமாலை (Absorption Spectrum) உண்டாகும் முறையையும் இவ்வகையில் விளக்கலாம். இவ்வகை நிறமாலையில் காணும் உறிஞ்சும் கோட்டுற்குப் பொருத்தமான ஆற்றலை எலக்ட்ரான் குறைந்த ஆற்றல்

மட்டத்திலிருந்து நிறைந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குப் போகும் பொழுது உறிஞ்சுகிறது. ஆகவே இங்கும் ஒவ்வொரு கோடும் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் அளவைக் காட்டுகிறது.

போர் கொள்கையின் குறைபாடுகள் (Limitations of Bohr Theory)

இது வரை அணுக்களின் நிறமாலையிலுள்ள கோடுகளைப் பற்றி போர் அவர்கள் கொடுத்த விளக்கத்தைப் பார்த்தோம். ஹைட்ரஜன் அணுநிற மாலையில் காணும் பல கோடுகளையும் அதன் சிறப்புப் பண்புகளையும் பிசகில்லாமல் அறிவதற்கும் விளக்குவதற்கும் போர் கொள்கை பயன்படுகிறது. ஆனால் தற்கால குவான்டம் கொள்கைப்படி, அணுக்களில் பல ஆற்றல் மட்டங்கள் உள்ளன என்பது உண்மையாயினும் அவைகள் போர் அவர்கள் சொல்வது போல் ஒழுங்கான வட்டப் பாதைகள் அல்ல எனத் தெரிகிறது. அணுவுக்கு ஒரு வடிவம் கொடுத்து கணிதத்தின் துணை கொண்டு முடிவுகளைப் பெறுவதை விட்டு அணு என்பதைக் கணிதத்தில் வரும் மானசீகமாக நினைத்துப் பார்க்கும் புள்ளியாக தற்கால விஞ்ஞானிகள் காண்கின்றனர். போர் கொள்கைப்படி எலக்ட்ரானை ஒரு துகளாக உருவகப்படுத்தி அதற்கு ஒரு வடிவம் கொடுத்து அணுவின் பல ஆற்றல் மட்டங்கள் ஒன்றில் அது சுழன்று வருகின்றது எனலாம். துர் அதிர்ஷ்ட்ட வசமாக, போர் கொள்கையைக் கொண்டு காணும் வடிவம், வரையறுக்க முடியாததாகிவிடுகிறது. போர் கொள்கைப்படி ஒரு சுற்று வழியில் சுழன்று கொண்டிருக்கும் எலக்ட்ரானின் உந்தமும் அதே நேரத்தில் அது குடி கொண்டிருக்கும் இடமும் வரையறுக்கப்படக் கூடியவைகளாக உள்ளன. ஆனால் தேருமைக் கொள்கைப்படி (Uncertainty Principle) இது தவறான முடிவாகும். போர் கொள்கையில் குறை இருப்பினும் சாதாரணமான மதிப்பீடு முறைகளுக்குப் பயன்படும் முறையில் அமைந்திருக்கிறது.

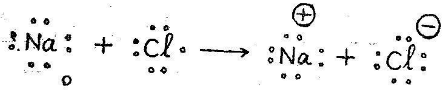
2. மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு - எலக்ட்ரான் சார்ந்த இணை திறன் கொள்கை

(Electronic Theory of Valency)

அயனிப் பிணைப்பும் சகப் பிணைப்பும் (Electrovalence and Covalence)

மந்த வாயுக்களில் எலக்ட்ரான்கள் அடுக்கப்பட்டிருக்கும் முறை அவ் வாயுக்களுக்கு அசாதாரணமான நிலைப்புத் தன்மையைக் கொடுக்கிறது என்னும் உண்மை அணு நிறமாலை ஆராய்ச்சியில் தெரியவருகிறது என காஸல் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். ஆகவே வேதிப்பிணைப்பு நிகழும்பொழுது அணுக்கள் மந்த வாயுக்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புகளை அடைவதற்கு முயலுகின்றன என்ற கருத்து தவறாகாது. கார உலோக அணு ஒரே ஒரு எலக்ட்ரானை வெளிக்கூட்டில் கொண்டிருப்பதால் வேதிப்பிணைப்பு நிகழும் பொழுது அந்த எலக்ட்ரானை இழந்து நேர்மின்னேற்ற அயனியாக செயல்படுவது நன்கு விளங்குகின்றது. இதே விதமாக காரமண் உலோக அணு இரண்டு எலக்ட்ரான்களை வெளிக்கூட்டில் கொண்டிருப்பதால், வேதிப்பிணைப்பு நிகழும் பொழுது அந்த இரண்டு எலக்ட்ரான்களையும் இழந்து இரண்டு நேர்மின்னேற்றங்களைக் கொண்ட அயனியாகச் செயல்படுகிறது. மாறாக, உப்பீனிகளின் அணு அசாதாரண நிலைப்புத் தன்மையை அடைவதற்கு ஓர் எலக்ட்ரான் குறைவாக இருப்பதால், வேதிப்பிணைப்பு நிகழும் பொழுது இவ்வணு ஓர் எலக்ட்ரானை அடைவதற்கு முயன்று அதைப் பெற்று, எதிர்மின் அயனியாகச் செயல்படுகிறது. அதே விதமாக ஆக்ஸிஜனும் அதனையொத்த தனிமங்கள் இரண்டு எதிர்மின்னேற்றங்களைக் கொண்ட அயனிகளாகச் செயல்படுகின்றன. ஒரு எதிர்மின்னுக்குரிய தனிமமும்

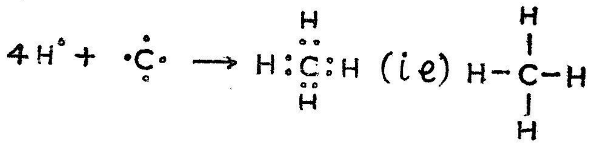
(Electro Negative Element) ஒரு நேர்மின்னுக்குரிய தனிமமும் (Electro Positive Element) வேதிப்பிணைப்பில் ஈடுபடும் பொழுது அதாவது சோடியமும் குளோரினும் சேரும்பொழுது சோடிய அணு ஓர் எலக்ட்ரானைக் குளோரின் அணுவிற்குக் கொடுத்து, நேர்மின்னேற்ற சோடிய அயனியும் எதிர்மின்னேற்ற குளோரின் அயனியும் உண்டாகின்றன. இவ் வேதி மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் குறிக்கலாம்.



சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடிய அயனியும் குளோரைடு அயனியும் நிலை மின் விசையால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அயனிப் பிணைப்பு என்று சொல்லக்கூடிய இவ்வகையான பிணைப்பு எல்லா உப்புக்களிலும் காணப்படுகிறது. படிக அமைப்பு, மின்பகு பொருள் இவைகளைப் பற்றிய ஆராய்ச்சியில் மேற்குறித்த முடிவுகள் உறுதிப்படுகின்றன.

தனிம அட்டவணையில், மந்த வாயுக்களுக்குப் பக்கத்திலுள்ள தனிமங்களிடையே வேதிப்பிணைப்பு நிகழ்ந்து உப்புகளைப் போன்ற சேர்மங்கள் உண்டாவதற்கு மேற்கூறிய கொள்கை ஒத்துவருகிறது. ஆனால் மந்த வாயுக்களுக்கு வெகு தூரத்தில் உள்ள தனிமங்களுக்கு இக்கொள்கை ஒத்து வரவில்லை. கார உலோகங்கள் மற்றும் காரமண் உலோகங்கள் இவைகளின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் (Ionization Potential) பொதுவாகக் குறைவாயிருப்பதை நிறமாலைக் காட்டியின் உதவி கொண்டு அறிய முடிகிறது. ஆனால் தனிம அட்டவணையின் மூன்றாவது பிரிவிலுள்ள போரான் போன்ற தனிமங்களிலிருந்து மூன்று எலக்ட்ரான்களை வெளியேற்றுவதற்குத் தேவையான ஆற்றல் அதிக அளவில் தேவைப்படுவதால், வேதிப் பிணைப்பில் மூன்று நேர்மின்னேற்றமுள்ள போரான் அயனி உருவாக முடியுமா என்பது சந்தேகந்தான். அதேவிதமாக நைட்ரஜன் அணுவிற்கு, மூன்று எலக்ட்ரான்களைக் கவர்ந்து, மூன்று எதிர் மின்னேற்றமுள்ள N······ அயனியைக் கொடுக்க முடியுமா என்பதும் சந்தேகமே. காஸல் அவர்கள் குறிப்பிட்டுள்ள கருத்து அயனிகளைக் கொடுக்கும் சேர்மங்களுக்குப் பொருந்துமென்றும் அணுக்கள் மந்த வாயுக்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புக்களை வேதிப் பிணைப்பில் அடைவதற்கு ஜோடியாக எலக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்ளலாம் என்றும் (G. N. Lewis) லூயி அவர்கள்

தெரிவித்தார். எடுத்துக் காட்டாக, மீத்தேன் மூலக்கூறு உண்டாவதற்கு நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒவ்வொன்றும் ஓர் எலக்ட்ரானைக நான்கு எலக்ட்ரான்களும், கார்பன் அணு நான்கு எலக்ட்ரான்களுமாக நான்கு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் பயன்படுகின்றன.



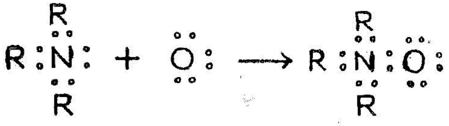
அதாவது இந்த விதமாக கார்பன் அணு நியான் அணு அமைப்பையும், ஹைட்ரஜன் அணு, ஹீலியம் அணு அமைப்பையும் அடைகின்றன. அங்ககச் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் இவ்வகை வேதிப் பிணைப்பில்தான் உருவாகின்றன. இச் சேர்மங்கள் அயனிகளாக மாறுவதற்கு இடமில்லை என நன்ருகத் தெரிகிறது. இவ்வகைப் பிணைப்பு (Covalency) சகப் பிணைப்பு என அழைக்கப்படுகிறது. இங்கு இரண்டு குறிப்புகளைக் கவனிக்க வேண்டும். ஒன்று, சாதாரணமாக வழக்கிலுள்ள வேதிப் பிணைப்பு ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் சுட்டப்படுகிறது. லூயி அவர்கள் இம்முடிவிற்கு வரக் காரணம், நைட்ரிக் ஆக்சைடு, நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடு, குளோரின்-டை-ஆக்ஸைடு மற்றும் தனி உறுப்புகள் (Free Radicals) ஆகிய சிலவற்றைத் தவிர மற்ற சேர்மங்களிலெல்லாம் எலக்ட்ரான்கள் இரட்டைப் படையில்தான் இருக்கின்றன. இரண்டாவதாக சகப் பிணைப்பு உள்ள சேர்மங்கள் எல்லாவற்றிலும் அணுக்கள் பால் வெளிக் கூட்டில் எட்டு எலக்ட்ரான்களைப் பெறுவதற்குரிய போக்கு தென்படுகிறது. அதாவது (Electron Octet) என்று சொல்லும் எட்டு எலக்ட்ரான் அமைப்பு உண்டாகிறது. மந்த வாயுக்களின் வெளிக் கூட்டு எலக்ட்ரான் அமைப்பை இது ஒத்திருக்கிறது. ஹீலியம் அமைப்பை அடைவதற்கு ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு ஓர் எலக்ட்ரான் மட்டுப் தேவையானதால் இது ஒரு விதிவிலக்காகும். தங்களுடைய வெளிக்கூட்டில் எட்டு எலக்ட்ரான்களுக்குக் குறைவான எண்ணிக்கையுள்ள இரு அணுக்கள் ஒன்று கூடி எலக்ட்ரான்களைத் தங்களுக்குள் பகிர்ந்து கொள்வதால் இரண்டு அணுக்களுடைய வெளிக்கூடுகளிலும் எட்டு எட்டு எலக்ட்ரான்கள் அமைகின்றன. ஆக்ஸிஜன் அணுவின் வெளிக் கூட்டில் ஆறு எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் ஒன்று சேரும் பொழுது இரண்டு ஜோடி

எலக்ட்ரான்களைத் தங்களுக்குள் பகிர்ந்துகொண்டு கீழே காட்டியுள்ளபடி எட்டு எலக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகின்றன.

ஒற்றை இணைப்பு என்பது ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்வது எனவும் அதேவிதமாக இரட்டைப் பிணைப்பு என்பது இரண்டு ஜோடி எலக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்வது எனவும் மற்றும் மேலும் உள்ள இணைப்புகளுக்கு இதைப் போலவே பகிர்ந்து கொள்வது எனவும் கொள்ளப்படு கிறது. நான்குப் பிணைப்புகள் உள்ள சேர்மங்கள் உண்டாவ தற்கு முடியாது. ஏனெனில் அணு தட்டையாக இருந்தா லொழிய இரண்டு அணுக்களுக்கிடையே நான்கு பிணைப்புகள் வர முடியாது. எட்டு எலக்ட்ரான் விதி சாதாரணமாக நடை முறைக்கு ஒத்து வருவதாயிருப்பினும், இதற்கு விதி விலக்காக வும் சில சேர்மங்கள் செயல்படுகின்றன. சல்பர் ஹெக்சா ஃபுளோரைடு, பாஸ்பரஸ்—பெண்டா குளோரைடு ஆகிய சேர் மங்களில் முறையே 12, 10 எலக்ட்ரான்கள் வெளிக்கூடுகளில் காணப்படுகின்றன.

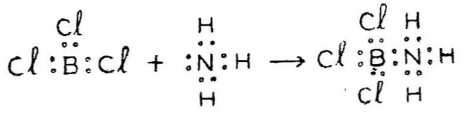
ஈதல் இணைப்பு (Co-ordinate Bond):

சில வேளைகளில் சகப் பிணைப்புக்கு வேண்டிய இரண்டு எலக்ட்ரான்களும் ஒரே அணுவிடமிருந்து கிடைத்து விடுவதால் இவ்வகையான சகப் பிணைப்பை சாதாரண சகப் பிணைப்பி லிருந்து வேறு படுத்திப் பார்ப்பது வசதியாக இருக்கிறது. எடுத்துக் காட்டாக மும்விணை அமீனும் ஆக்ஸிஜனும் சேர்ந்து



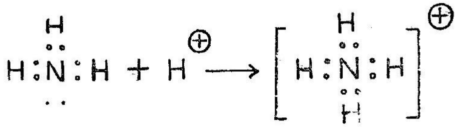
அமீன் ஆக்ஸைடு உண்டாகும் பொழுது இரண்டு எலக்ட்ரான் களும் நைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து தரப்படுகின்றன. ஆனால் இரண்டு அணுக்களும் பிறகு சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்கின்றன. இப்பிணைப்பு கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கிறது.

முதலில் இரண்டு பிரிவுகளும் மின் நடுநிலையிலிருந்தமை யால், பிணைப்பு ஏற்பட்டவுடன் இரண்டு எலக்ட்ரான்களும் சமமாகப் பங்கிடப் படுவதால் $R_3\overset{+}{N}$ பாகம் நேர்மின்னேற்ற மேற்றும், O^- பாகம் எதிர்மின்னேற்றப் பெற்றும் நிற்கின்றன. அதாவது மின் இரு முனை (Electrical Dipole) உண்டாயிருப்ப தைப் போலவும் இரண்டு அயனிகள் ஒரு சகப் பிணைப்பில் ஒட் டிக் கொண்டிருப்பதைப் போலவும் கொள்ளலாம். இக்காரணத் தால் இவ்வகைப் பிணைப்பை அரைகுறை முனைவுப் பிணைப்பு (Semi polar Bond) என அழைப்பது உண்டு. மூலக்கூறில் மின் னேற்றங்கள் தங்கி இருப்பதைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் குறிப் பிடுவதுண்டு. $R_3\overset{+}{N}-O^-$. ஒரு மூலக்கூறு இரு எலக்ட்ரான் களை ஈந்துவிடுவதால் இப் பிணைப்பிற்கு கொடுக்கப் பெற்ற பிணைப்பு (Dative Bond) எனப் பெயர். இவ்விசைப் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள இரண்டு அணுக்களையும் அல்லது மூலக்கூறு களையும், கொடுப்பவர் என்றும் (Donar) கொள்பவர் (Acceptor) என்றும் சொல்வதுண்டு. வெர்னர் அவர்களின் கோஆர்டி னேஷன் சேர்மங்களில் அணுக்களும் மூலக்கூறுகளும் இவ் வகைப் பிணைப்பால் இணைந்திருப்பதால் இதற்கு ஈதல் பிணைப் பின் கொக்கி (Co-ordinate Link) எனவும் பெயர் உண்டு. பல மூலக்கூறு சேர்மங்கள் (Molecular Compounds) இப் பிணைப்பால் உண்டாகின்றன. போரான் உள்ள சேர்மங்களில் வெளிக் கூட்டில் ஆறு எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. NH_3, PCl_3 போன்ற கொடுப்பவர் மூலக்கூறுகளுடன் போரான் சேர்மம் கூடும் பொழுது இப் பிணைப்பு காணப்படுகிறது. இச் சேர்மங்களி லுள்ள நைட்ரஜன், பாஸ்பரஸ் ஆகிய அணுக்களில் ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் தனித்து நிற்கின்றன. இவைகளுக்குத் தனித்த ஜோடி (Lone Pair) எனப்பெயர். உதாரணமாக,



இவ்வகைச் சேர்மங்களில் எத்திசையில் ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் கொள்ளப் பட்டிருக்கிறதோ அத்திசையில் ஒரு அம்புக்குறியிடு வது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக மேற்கூறிய சேர்மத்தை, $Cl_3B \leftarrow NH_3$ எனக்குறிப்பது வழக்கம். இதே விதமாக அம் மோனியா மூலக்கூறு, ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் சேர்ந்து

அமோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது. இம் மாற்றம் கீழே தரப்பட்டிருக்கிறது.



அமோனிய அயனி உண்டானவுடன் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்றுக்கொன்று எந்தவித வேறுபாடில்லாமல் செயல்படுகின்றன.

மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் கவர்ச்சி (Attraction Between Molecules) *வான்டர்வால்ஸ்-லண்டன் விசை* :- (Vander Waals London Force)

குவிந்திருக்கும் எல்லா மூலக்கூறுகளுக் கிடையேயும் ஆற்றல் குறைந்த இழுப்பு விசை அமைந்திருக்கிறது. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இத்தகைய இழுப்பு விசை இல்லையெனில் வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியுமா என்பது சந்தேகந்தான். ஜோல், தாம்ஸன் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் செய்த சோதனைகளினால், இவ்வகை இழுப்புவிசை வாயுக்களிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்குண்டு எனத்தெரிகிறது. மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்கருக்களுக்கும், எலக்ட்ரான்களுக்குமுள்ள ஈர்ப்பு விசையின் காரணமாக எலக்ட்ரான் விசை அல்லது வான்டர்வால்ஸ் விசை என்று குறிக்கப்படும் இந்த ஈர்ப்பு விசை உருவாகிறது எனத்தெரிகிறது. ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கருவிற்கும் மற்றொன்றிலுள்ள எலக்ட்ரான்களுக்குமுள்ள ஈர்ப்பு விசை, இரு மூலக்கூறுகளிலுமுள்ள எலக்ட்ரான்களிடையேயும், மற்றும் இரு மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்கருக்களிடையேயும் உள்ள வெறுப்பு விசையைவிட (Repulsive Force) அதிகமாயிருக்கிறது. மூலக்கூறுகள் அநேகமாக மிகநெருக்கமாக ஒன்றை ஒன்று தொட்டுக் கொண்டிருக்கும் நிலையில்தான் வான்டர்வால்ஸ் ஈர்ப்பு விசை நன்கு செயல்படுகிறது. மந்த வாயுக்களையும், குளோரின் போன்ற மற்ற வாயுக்களையும் மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் திரவமாக்குவதற்கும் பிறகு திடப்பொருளாக்குவதற்கும், இந்த வான்டர்வால்ஸ் ஈர்ப்பு விசைதான் பெரிதும் துணைபுரிகிறது. பொதுவாக எலக்ட்ரான்களினால் தூண்டப்பட்ட இந்த வான்டர்வால்ஸ் ஈர்ப்பு விசையானது அணுக்களில் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, விசையின் அளவும் அதிகரிக்கிறது. மூலக்

கூறிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் தொகை தோராயமாக மூலக் கூறெடை எண்ணுக்கு நேர்விகிதத்திலிருப்பதால், மூலக் கூறெடை எண் அதிகரிக்கும் பொழுது வான் டர்வால்ஸ் ஈர்ப்பு விசையும் அதிகரிக்கிறது. நிறைய எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட பெரிய மூலக்கூறுகள் தங்களிடையே ஒன்றுக்கொன்று வலிமை யுடன் ஈர்த்துக் கொள்கின்றன. மாறாக, குறைந்த எண்ணிக் கையில் எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் தங்களுக்குள் மிகக்குறைந்த வலிமையுடன் தான் ஈர்த்துக் கொள்கின்றன.

மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்புவிசையின் பிறப்பிடம் (Origin of Molecular Attraction)

மூலக்கூறுகள் ஒன்றை ஒன்று ஈர்த்துக்கொள்கின்றன என்னும் உண்மை நமக்கு நன்கு தெரிந்திருந்தபோதிலும் இந்த ஈர்ப்பு விசை எதனால் உண்டாகிறது என்பதற்கு அலை இயக்க வியலில் கண்ட முடிவுகளைக் கொண்டு தான் காரணம் காண முடிகிறது. W. H. Keesom என்னும் விஞ்ஞானி மூலக்கூறு களுக்கிடையேயுள்ள நிலையான இருமுனைகள் (Permanent Dipole) ஒன்றுக்கொன்று இணைவதன் மூலம் அவைகள் ஒன்றை ஒன்று ஈர்க்கின்றன என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இந்த விசையின் அளவு மற்றும் குறி இவைகள் அதாவது மூலக்கூறு களுக்கிடையேயுள்ள விசை ஈர்ப்பு விசையா அல்லது எதிர்ப்பு விசையா என்பதை முனைவுள்ள அம்மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக் கொன்று நெறிப்படுதலைப் பொறுத்திருக்கிறது. (Orientation) ஆகவே இவ்வகை முடிவுக்கு நெறிப்படுதல் விளைவு (Orientation Effect) எனப்பெயர். மூலக்கூறுகள் எவ்வளவு வகைகளில் வரிசைப்படுத்தமுடியுமோ அவ்வளவு வகைகளிலும் அவைகள் இருக்க முடியாது என்றும், அப்படி இருந்தால் எல்லா மூலக் கூறுகளுக்குமான கூட்டுவிசை பூஜ்யமாக இருக்கவேண்டு மென்று தெரிகிறது. ஆகவே குறிப்பிட்ட சில வரிசைகளில் இம் மூலக்கூறுகள் அமைந்திருந்தால்தான் முடிவான ஈர்ப்புவிசை அவைகளுக்குள் இயங்கமுடியுமெனவும் தெரிகிறது.

நெறிப்படுதல் விளைவுமட்டும், மூலக்கூறுகளுக்கிடையே யுள்ள ஈர்ப்பு விசைக்குக் காரணமாயிருந்தால், வெப்பநிலை கூடும்பொழுது இந்த ஈர்ப்புவிசை வெகு வேகமாகக் குறைய வேண்டும். ஆனால் உண்மையில் அப்படி இல்லை. P. Debye என்னும் விஞ்ஞானி இருமுனைத் திருப்பு திறனுள்ள மூலக்கூறு கள் மிகவும் பக்கத்திலிருக்கும் பொழுது ஒன்றுக்கொன்று திரும்புதிறனைத் தூண்டிவிடுவதால் மேலும் ஒரு காரணத்தால்

ஈர்ப்புவிசை உண்டாகிறது என்று சொன்னுர். இதற்குப் பெயர் தூண்டுவினைவு என்பதாகும். (Induction Effect) இதன் வினைவாகச் செயல்படும் விசை வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கு அப்பாற்பட்டதாகும்.

மேலே சொன்ன இரண்டு காரணங்களிலும் குறைகள் காணப்படுகின்றன. முதலாவதாக நெறிப்படுத்துதல் வினைவால் உண்டாகும் ஈர்ப்புவிசை ஒருஜோடி மூலக்கூறுகளுக்குப் பொருந்துமெனினும், வாயுவிலுள்ள எல்லா மூலக்கூறுகளுக்கும் இதை ஒரு கூட்டுத் தொகையாகக் கணக்கிட முடியாது. உண்மையில் மூலக்கூறுகள் பலவகையான வரிசையில் அமைவதற்கு வாய்ப்பு உள்ளது. ஆகையால் மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று ஆற்றலைச் சரிக்கட்டி விடுவதால், முடிவாக மூலக்கூறுகளுக்கிடையே பிணைவு (Cohesion) உண்டாவதற்கு ஈர்ப்புவிசை இல்லாமல் போய்விடுகிறது. அடுத்து மந்தவாயுக்கள், ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் போன்ற வாயுக்கள் இருமுனைத் திருப்புத் திறனற்றவைகளாயினும் அம்மூலக்கூறுகளுக்கிடையே குறிப்பிடத்தக்க ஈர்ப்புவிசை உள்ளது என்பது நன்கு தெரிந்த உண்மை.

குவான்டம் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி இம்முயற்சியில் F. London என்னும் விஞ்ஞானி நல்ல முன்னேற்றம் கண்டிருக்கிருர். ஹைஸன்பர்க்கின் தேருமைக் கொள்கையின்படி, எல்லா மூலக்கூறுகளும் அவைகளின் அடிமட்ட நிலையிலும்கூட (Lowest State) ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கின்றன. அதாவது அடிநிலை ஆற்றல் (Zero point Energy) உள்ளதால் ஓரணு மூலக்கூறுகளிலும்கூட அணுக் கருக்கள் மற்றும் எலக்ட்ரான்கள் ஆகியவை ஒன்றுக்கொன்று அதிர்வுற்ற நிலையிலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். இந்நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு வடிவம் கொடுத்துக் காண இயலாதாயினும் இருமுனை திருப்புத் திறனுள்ள அணுக்கருக்களும் எலக்ட்ரான்களும் பல முறைகளில் அமைந்திருப்பதை மனதால் நினைத்துப் பார்க்கமுடிகிறது. நிலையான திருப்புத் திறனற்ற மூலக்கூறில், வெகு வேகமாக மாறும் இருமுனையிகள் பலவகைகளில் அமைந்திருப்பதால், மொத்த வினைவான திருப்புத் திறன் பூஜ்யமாகிறது. இருந்த போதிலும் தற்காலிகமாக இருமுனையிகளாகச் செயல்படும் மூலக்கூறுகள் பக்கத்திலுள்ள மூலக்கூறுகள் முனைப்பைப் பெறத்தூண்டுவதால், மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் நிகரமாக ஈர்ப்பு விசை உருவாகிறது. இவ்வகையில் உருவான விசைக்கு சிதறல் வினைவில் தோன்றிய விசை எனப்பெயர். ஏனெனில்

இந்த ஈர்ப்பு விசைக்குக் காரணமாயிருந்த அதிர்வுகள்தான் மூலக்கூறுகளில் ஒளிச்சிதறல் நிகழக் காரணமாயிருக்கின்றன. முன்ஞல் சொல்லிய நெறிப்படுதல் விளைவு, தூண்டு விளைவு ஆகிய இருவிளைவுகளுக்கும், சிதறல் விளைவுக்குமுள்ள முக்கிய மான வேறுபாடு என்னவெனில், சிதறல் விளைவால் இருமுனை திருப்புத்திறன் பெருத மூலக்கூறுகளும் தங்களுடைய ஈர்ப்புத் திறனைப் பெறலாம். இதைத் தவிர மூலக்கூறுகளுக்கிடையே யுள்ள இணைவுத் திறனை விளக்கும் வகையில் வாயுவிலுள்ள எல்லா மூலக்கூறு ஜோடிகளின் சிதறல் விளைவும் ஒன்று சேர்ந்து செயல்படுவதால், மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள இணைவுத் திறனுக்கு விளக்கம் கிடைக்கிறது. மூலக்கூறுகள் ஒன்றின் மேலொன்று செயல்படுவதாலேற்படும் மூன்று விளைவுகளையும் ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் பொழுது, சிக்கலற்ற சாதாரண மூலக்கூறு களிடையே காணும் வான்டெர்வால்ஸ் விசையென்னும் ஈர்ப்பு விசை, அநேகமாக முழுவதும் சிதறல் விளைவினுல் உண்டா னதுதான் எனத்தெரிகிறது.

வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கை அத்தியாயத்தில் மோதல்விட்டம், மற்றும் மூலக்கூறுகளின் மெய்யான பருமன் ஆகியவைகளை விளக்க, மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்புவிசை யும் வெறுப்பு விசையும் செயல்படுகின்றன எனக்கொண்டோம். மூலக்கூறுகள் வெகு நெருக்கமாக வரும்பொழுது அவைகளி லுள்ள எலக்ட்ரான்களின் புலங்கள் ஒன்ருேடொன்று செயல் படுவதால் மூலக்கூறுகளிடையே வெறுப்பு விசை உண்டா கிறது எனக் கொள்ளலாம். இதை ஒரு சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$U = -Ar^{-6} + Br^{-12}$$

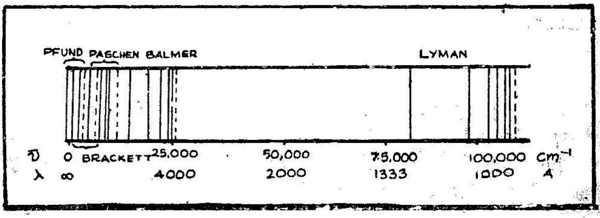
வலதுபுறமுள்ள முதல் தொடர் மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு விசையையும், இரண்டாவது தொடர் வெறுப்புவிசை யையும் குறிக்கின்றன. Aயும் Bயும் மாறிலிகள், r என்பது மூலக் கூறுகளிடையே உள்ள இடைவெளியாகும்.

3. அணு நிறமாலையின் அமைப்பு

(The Structure of Atomic Spectra)

ஹைட்ரஜன் நிரல் (Hydrogen Spectrum)

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டில் தனிமங்களின் வெளிவிடு நிறமாலைகளில் (Emission Spectra) பல விவரங்கள் அளந்து அறியப்பட்டன. குறிப்பிட்டதும் நன்கு வரையறுத்ததுமான சில அதிர்வெண்களையுடைய வீசு கதிர்கள் வெளிவருவதை இச் சோதனைகள் மூலம் அறியப்பட்டவை எல்லாவற்றிலும் ஹைட்ரஜன் நிறமாலைதான் மிகவும் எளிதானது. புற ஊதா (Ultra Violet) முதல் புறச் சிவப்பு வரை (Infra Red) உள்ள நிரல் நன்கு ஆராயப்படுகிறது. நிறமாலையிலுள்ள கோடுகளை வரிசைப் படுத்தி அவைகளைக் கண்டுபிடித்தவர்களின் பெயர்களை அவ் வரிசைகளுக்கு இடப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 5.

ஹைட்ரஜன் அணு நிறமாலை

நிறமாலையிலுள்ள கோடுகளைக் கொடுக்கும் வீசு கதிர்களின் அதிர்வெண்களை, (Frequencies) அலைஎண்களாக (Wave Numbers) அதாவது ஒரு செ.மீ. உள்ள அலைகளின் தொகையாக மாற்றிக் கொடுப்பது வழக்கம். ஒரு குறிப்பிட்ட கோட்டின்

அலை எண்ணை $\bar{\nu}$ எனவும். அலை நீளத்தை λ எனவும், அதிர்வு எண்ணை ν எனவும் கொண்டால் $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ செ. மீ.-1 இதற்குச் சமமான அதிர்வு எண்ணை $\nu = \frac{C}{\lambda}$ வினாடிகள்.-1 இங்கு C என்பது ஒளியின் வேகமாகும். ஆகவே $\bar{\nu} = \frac{\nu}{C}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

சூரியனின் நிறமாலையில் கண்ணுக்குத் தெரியக்கூடிய பகுதியில் காணும் $H\alpha$, $H\beta$, $H\delta$, மற்றும் $H\delta$ ஆகிய கோடுகளின் அலை நீளங்களை கொஞ்சமும் பிசகில்லாமல் அளந்திருக்கிருர்கள். 1885–ஆம் ஆண்டில் பால்மர் (Balmer) என்னும் விஞ்ஞானி இக்கோடுகளின் அலை நீளங்களைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டினுல் கணக்கிடலாமென அறிவித்தார்.

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = RH\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$ இங்கு RH என்பது ரிட்பர்க்கின் மாறிலி, அதன் மதிப்பு 109, 677. 76 செ.மீ. $^{-1}$ இந்த எளிய சமன்பாட்டைக் கொண்டு, ஹைட்ரஜன் நிரலிலுள்ள பாமர் வரிசைக் கோடுகளின் அலைநீளத்தை அல்லது அவைகளின் அலைஎண்களை இம்மியும் பிசகில்லாமல் கணக்கிடலாமென்பதைக் கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் காணலாம். n-இன் மதிப்பு உயரும் பொழுது, கோடுகள் மிக நெருக்கமாகி விடுவதையும், அவற்றின் அதிர்வு எண்கள் ஒரு எல்லையை நோக்கி குவிந்து கொண்டு வருவதையும் காண்கிருேம். n இன் மதிப்பை முடிவிலியாக்கி (Infinity) அதிர்வு எண்ணின் குவிவு எல்லை மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இந்த சமன்பாட்டைக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் நிறமாலையின் பாமர் வரிசைக் கோடுகளின் அலை நீளங்களின் மதிப்புகள் கீழே அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. சோதனை வழிகண்ட முடிவுகளும், கணக்கிட்டுக் கண்ட முடிவுகளும்.

n	சோதனை	கணக்கீடு
3	6562·79A°	6562·8A°
4	4861·73A°	4861·38A°
5	4340·47A°	4340·51A°
6	4101·74A°	4101·78A°
7	3970·06A°	3970·11A°
8	3889·00A°	3889·09A°
9	3835·38A°	3835·43A°

ரிட்ஸின் ஒன்றுசேரல் விதி (Ritz Combination Principle)

பாமர் சமன்பாட்டில் இரண்டு தொடர்கள் உள்ளன. இவைகளில் ஒன்று தொகுதித் தொடர் என்று சொல்லக்கூடிய (Series Term) மாறிலியாகும். மற்றொன்று நடப்புத் தொடர் (Current Term) என்று சொல்லக்கூடியதும் மாறக்கூடியதுமான தாகும். பாமர் சமன்பாட்டுக்குப் பொதுவாக எல்லா சூழ்நிலை களிலும் பொருந்தும்படியான ஒரு வாய்ப்பாட்டை ரிட்ஸ் என் பவர் 1908 ஆம் ஆண்டு வெளியிட்டார். இதற்குத் தான் ரிட்ஸ் ஒன்று சேரல் விதி எனப்பெயர். இவ்விதியை மிக எளிய முறையில் கீழ்க்கண்டபடிக் கூறலாம். நிறமாலையின் குறிப் பிட்ட கோட்டின் அலைஎண்ணை இரண்டு தொடர்களைச் சம்பந் தப்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இவ்விரண்டு தொடர்களில் ஒன்று மாறிலி, மற்றொன்று மாறக்கூடியது. கீழ்க்காணும் சமன்பாட் டாலும் இவ்விதியைக் குறிப்பிடலாம்.

$$\bar{\nu} = \frac{R}{x^2} - \frac{R}{y^2}$$

x ம், y ம், ஹைட்ரஜனுக்கு முழு எண்கள், ஆனால் மற்ற தனிமங்களுக்கும் பொருந்துமெனச் சொல்ல முடியாது. நிற மாலை சோதனைகளில் பயன்படும் தொடர் என்பது, ரிட்ஸ் ஒன்று சேரல் விதியில் அலை எண்களாகக் குறிக்கப்படுகிறது. ஆகவே $\frac{R}{x^2}$ ம், $\frac{R}{y^2}$ ம், ஒன்று சேரல் விதியிலுள்ள இரு தொடர்கள்.

X-கதிர்கள் முதல், இன்ஃபிராரெட் கதிர்கள் வரை உள்ள நிறமாலை முழுவதையும் சோதனை செய்து முடிவுகளைப் பெற ஒன்று சேரல் விதி பெரிதும் பயன்படுகிறது. ஆற்றல் மட்டங்கள் (Energy Levels) என்னும் முக்கியமான கருத்து உருவாவதற்கு பெரிதும் உதவியதால் இவ்விதி மிகவும் போற்றப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் அணுநிறமாலைக் கோடுகளின் அதிர்வு எண்களைச் சுட்டுவதற்குக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைக் பயன்படுத்தலாம்.

$\bar{\nu} = RH\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$. இங்கு RH என்பது ரிட்பர்க் மாறிலி, n_1 ம் n_2 ம் முழு எண்கள். இவைகளில் எந்தத் தொகுதிக்கும் மாறிலியாயிருப்பது n_1 ஆகும். பால்மர் தொகுதிக்கு n_1-இன் மதிப்பு 2 ஆகும். n_1-இன் மதிப்பை 3 எனக்கொண்டு பாஷன் (F. Paschen) என்னும் விஞ்ஞானி ரிட்ஸ் விதியைப் பயன்படுத்தி ஒரு தொகுதிக் கோடுகளைத் தேடி அவைகளை இன்ஃபிராரெட்

பகுதியில் கண்டுபிடித்தார். இத்தொகுதியைப் பிறகு பிராக்கட் (Bracket) என்பவர் விரிவு படுத்தினர். ஹைட்ரஜன் நிறமாலே யின் அல்ட்ராவயலட் பகுதியில் லேமான் என்னும் விஞ்ஞானி பல கோடுகளைக் கண்டார். இக்கோடுகளின் அதிர்வு எண்களை ஒன்று சேரல் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இங்கு n_1-இன் மதிப்பு ஒன்று. n_2-இன் மதிப்புகள் 2,3,4......... சமீப காலங்களில் n_1-இன் மதிப்பு 4-ஆக வைத்து பல கோடுகளை பிராக்கட் அவர்களும், 5-ஆக வைத்து ஃபண்ட் (Pfund) அவர் களும் அல்ட்ராவயலட் பகுதியில் கண்டுபிடித்திருக்கிருர்கள். மேற்கண்ட முடிவுகளைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம்.

ஹைட்ரஜன் அணுவின் நிறமாலே

தொகுதி	n_1	n_2
லேமான்	1	2,3,4
பால்மர்	2	3,4,5
பாஷன்	3	4,5,6
பிராகட்	4	5,6,7
ஃபண்ட்	5	6

இம்முடிவுகளின்படி, ஹைட்ரஜன் அணுநிறமாலேயிலுள்ள எந்தக் கோட்டின் அதிர்வு எண்ணேயும், ஒன்று சேரல் விதியின் படி இரண்டு தொடர்களைக் கூட்டிக் கணக்கிடலாமென்று தெரி கிறது. n என்பது முழு எண்ணுக உள்ள $\frac{RH}{n^2}$ என்னும் இரு தொடர்களைக் கூட்ட வேண்டும். போர் அவர்களின் கொள்கை யும், பிறகு அலே இயக்கவியலிலும் இங்குக் கிடைத்திருக்கும் ஒழுங்கான முடிவுகளுக்கு முதலிடம் கொடுத்து விளக்கம் தரும் வகையில்தான் அமைத்திருக்கின்றன.

ஆற்றல் மட்டங்கள்—குவான்டம் எண்கள் (Energy Levels—Quantum Numbers)

அணு நிறமாலேகளில் காணும் கோடுகளின் அதிர்வு எண் களுக்குக் காரணம் காட்டும் வகையில் போர் என்னும் விஞ் ஞானி அணுக்களில் ஆற்றல் மட்டங்கள் உள்ளன என்னும் கருத்தை வெளியிட்டார். எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றலும், அது எந்த மட்டத்தில் இயங்குகிறதோ அந்த ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆற்றலும் சமம் என்று கூறினர். ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மட்டத்தில் சுற்றிக் கொண்டிருக்கும் வரை அது வீசுகதிர் ஆற்

றலை வெளிவிடுவதோ உட்கொள்ளுவதோ கிடையாது. ஒரு மட்டத்திலிருந்து மற்றொரு மட்டத்திற்குத் தாவினால் வீசுகதிர்கள் உட்கொள்வதோ அல்லது வெளியிடுவதோ நிகழும். இவ்வீசுகதிரின் அலைநீளம் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. E' என்பது எலக்ட்ரான் முதலில் உள்ள மட்டத்தின் ஆற்றலாகவும், E'' என்பது கடைசியில் எலக்ட்ரான் உள்ள மட்டத்தின் ஆற்றலாகவும் கொண்டால், $\bar{\nu} = \frac{E' - E''}{hc}$ ஆகும். எலக்ட்ரான் கீழ் மட்டத்திலிருந்து மேல் மட்டத்துக்குத் தாவினால் அதாவது அணு ஆற்றலை உட்கொண்டால், உறிஞ்சு நிறமாலைக் கோடு கிடைக்கும். எதிராக எலக்ட்ரான் மேல் மட்டத்திலிருந்து கீழ் மட்டத்திற்கு தாவினால் அதாவது அணு ஆற்றல் வெளியேறினால், வெளியேற்று நிறமாலைக் கோடு எனப்படும். மேற்கண்ட சமன்பாட்டை இரண்டாகப் பிரித்து கீழ்க் கண்டபடி எழுதலாம். $\bar{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$ .... (1)

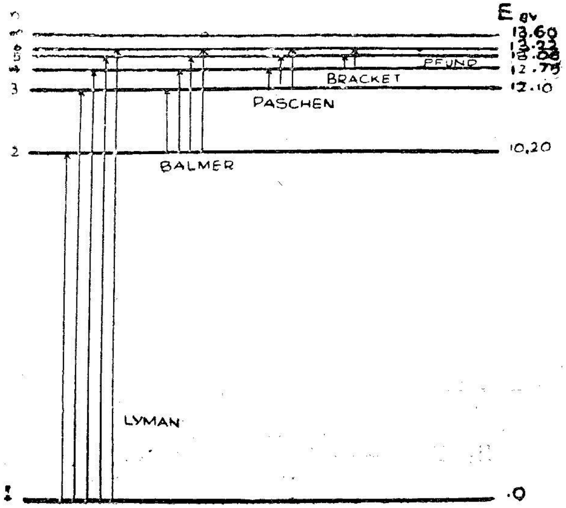
இச்சமன்பாட்டை ரிட்ஸ் சமன்பாட்டுடன் ஒத்திட்டுப் பார்த்தால், ஒரு குறிப்பிட்ட மட்டத்தின் ஆற்றலைக் கீழ்க் கண்டவாறு குறிக்கலாமெனத் தெரிகிறது.

$$E_n = \text{மாறிலி} - \frac{R\,h\,C}{n^2} \qquad \text{..(2)}$$

மேலே பார்க்கப் போகும் விவரப்படி, n-இன் மதிப்பு உயரும் பொழுது E-இன் மதிப்பு உயருமாகையால் எதிர்க்குறி பயன்படுத்தப்பட்டிருக்கிறது. R, h மற்றும் C ஆகியவைகள் எல்லாம் மாறிலிகளாகையால் ஒரு குறிப்பிட்ட மட்டத்திலுள்ள எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் n^2-இன் மதிப்பைப் பொருத்திருக்கிறது. இங்கு n-இன் மதிப்பு ஹைட்ரஜனுக்கு முழு எண்ணாகும். எலக்ட்ரான் அணுக்கருவைச் சுற்றும் பொழுது குறிப்பிட்ட வட்டங்களில் சுழன்று வருகிறது என்ற கருத்தையும் கணித முடிவுகளையும் ஒன்று படுத்தி ரிட்பர்க் மாறிலி R-இன் மதிப்பைக் கண்டறிந்தார். $R = \frac{2\pi^2 \Sigma^4 m}{h^3 C}$ ....(3)

இங்கு C என்பது எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றம். m என்பது அதன் நிறை. n என்பது குவாண்டம் எண் என்றும் ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டத்தையும் ஒரு குறிப்பிட்ட முழு எண்ணால் குறிப்பிடலாம் என்றும் சொன்னார். இதே முடிவை அலை இயக்கவியலைப் பயன்படுத்தியும் பெறலாம்.

ஆற்றல் மட்டக்கருத்தைக் கொண்டு அணு நிறமாலையை விளக்கலாமெனக் கண்டோம்.



படம் 6.

ஹைட்ரஜன் அணுவின் ஆற்றல் மட்டங்களும் நிறமாலையின் காரணமும்

n-இன் பல மதிப்புகளுக்கு ஹைட்ரஜன் அணுவின் பல மட்டங்களைப் படத்தில் காணலாம். படத்தில் காட்டியுள்ளபடி லைமான் கோடுகள் ஒவ்வொன்றிற்கும் தொடக்கத்திலுள்ள குவான்டம் எண் ஒன்று. இரண்டாவது சமன்பாட்டில் கொடுத்த படி முதல் மட்டத்தின் ஆற்றல் E' என்றால், n-இன் மதிப்பு 2, 3, 4 எனக் கொடுக்கும் பொழுது E''-இன் மதிப்புகள் பல மட்டங்களுக்கும் கிடைக்கின்றன. ஆகவே ஒன்றுவது சமன்பாட்டின்படி லைமான் வரிசையிலுள்ள கோடுகளின் அலை எண்களைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம். $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$......(4)

சோதனைகள் மூலமாகவும் இம்முடிவு கிடைத்துள்ளது. பால்மர் வரிசையிலுள்ள கோடுகளின், தொடக்க நிலைக்கு n-இன்

மதிப்பு 2. இக் கோடுகள் முடிவுறும் மட்டங்களுக்கு n-இன் மதிப்பு 3, 4, 5......முதலியவை ஆக இருக்கிறது. ஆகவே ரிட்ஸ் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி ஒரு சமன்பாட்டை உருவாக்கி இவ்வரிசையிலுள்ள கோடுகளின் அலை எண்களைக் கணக்கிடலாம். இதே விதமாக ஹைட்ரஜன் நிறமாலையிலுள்ள இதர வரிசைகளிலுள்ள கோடுகளின் அலை எண்களையும் கணக்கிடலாம்.

அணுவின் பல குவான்டம் மட்டங்களின் ஆற்றலை எண்களால் குறிக்கும் பொழுது, n-இன் மதிப்பு ஒன்றாகவுள்ள அணுவின் கடைநிலை மட்டத்தின் ஆற்றலை பூஜ்யமாகக் கொள்வது வழக்கம். $(E=0)$. n-ஆல் குறிக்கும் ஏதாவதொரு மட்டத்தின் ஆற்றல், n-இன் மதிப்பு ஒன்றாயிருக்கும் அடிமட்ட நிலையிலிருந்து n-இன் மதிப்பு n-ஆகவுள்ள மட்டத்திற்கு ஓர் எலக்ட்ரான் மாறுவதற்கு செலவாகும் ஆற்றலுக்குச் சமமாகும். ஆகவே 2வது சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, ஹைட்ரஜன் அணுவின் n-ஆவது மட்டத்தின் ஆற்றல் E_n எவ்வளவு எனக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$E_n = R\,h\,C - \frac{R\,h\,C}{n^2} = R\,h\,C\left(1-\frac{1}{n^2}\right) \qquad \text{..........(5)}$$

பல மட்டங்களின் ஆற்றல் அளவை இச்சமன்பாட்டைக் கொண்டு கண்டு கொள்ளலாம். அல்லது நிறமாலைக் கோடுகளின் அலை எண்ணை அளந்தறிந்து கணக்கிடலாம். R-இன் மதிப்பு செ.மீ.$^{-1}$ அலகில் இருப்பதால், 5-வது சமன்பாட்டின் படி E-இன் மதிப்பு எர்க்களில் கிடைக்கும். அணுக்கள் மற்றும் அணுக் கருக்களின் ஆற்றலை $e\,v$ என்னும் எலக்ட்ரான் வோல்ட் அலகுகளின் குறிப்பிடுவது தான் வழக்கம். ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்தத்தின் வழியாக முடுக்கிவிடப்பட்ட ஒரு அலகு அளவுள்ள மின்னேற்றம் பெறும் ஆற்றலினளவு ஓர் எலக்டரான் வோல்ட் ஆகும். ஒரு வோல்ட் $=\frac{1}{300}$ நிலைமின் அலகு மற்றும் மின்னேற்ற அலகு $=4{\cdot}803\times10^{-10}$ நிலைமின் அலகு. ஆகையால் ஓர் எலக்ட்ரான் வோல்ட் $=\frac{4{\cdot}803\times10^{-10}}{300}=1{\cdot}6\times10^{-12}$ எர்க் ஆகும். எர்க் அலகிலுள்ள ஆற்றலை எலக்ட்ரான் வோல்ட் அலகில் மாற்றுவதற்கு $1{\cdot}6\times10^{-12}$ஆல் வகுக்கவேண்டும். ஹைட்ரஜன் அணுவின் பல ஆற்றல் மட்டங்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றல்களை அட்டவணையிலிருந்து அறியலாம்.

குவான்டம் எண்	எலக்ட்ரான் வோல்ட்டில் ஆற்றல்
1	0
2	10.2
3	12.1
4	12.75
5	13.06
6	13.22
∞	13.6

ஹைட்ரஜன் அணுவின் அடிமட்ட நிலையிலிருந்து ஒரு எலக்ட்ரானை முழுதும் வெளியாக்கி ஹைட்ரஜன் அயனியாக்கு வதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றலுக்கு அயனியாக்கும் ஆற்றல் (Ionization Energy) அல்லது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் (Ionization Potential) எனப்பெயர். இதை எலக்ட்ரான் வோல்ட் அலகில்தான் சாதாரணமாகக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு அதன் மதிப்பைப் பல வழிகளில் கணக்கிடலாம். ஐந்தாவது சமன்பாட்டில் n-இன் மதிப்பு முடிவிலியாகக் கொண்டு கணக்கிடலாம்.

$$E_n = R\,h\,C \text{ எர்குகள்} = \frac{109,737 \times 6{\cdot}625 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10}}{1.6 \times 10^{-12}}$$

$$= 13.6 \text{ எலக்ட்ரான் வோல்ட்.}$$

சோதனையில் அளந்தறியப்பட்ட மதிப்பும் இவ்வளவுதான் எனத் தெரிகிறது.

ஒரு அணுவிலிருந்து விலகுவதற்குத் தேவையான அளவுக்கு மேல் அதிகமாக ஒரு எலக்ட்ரான் ஆற்றலைப் பெற்று விட்டால், தேவைக்கு மேல் அதிகமாக உட்கொண்ட ஆற்றல் முழுவதையும் வெளிவரும் எலக்ட்ரான் இயக்க ஆற்றலாக செயல்படுகிறது.

பொருளின் அலைவுத்தன்மை-விளிம்பில் வளையும் எலக்ட்ரான்
(The Wave Nature of Matter-Electron Diffraction)

வெகு வேகமாகப் போகும் துகளாக எலக்ட்ரான் செயல் படுகிறது என முன்பு கண்டோம். இக்கருத்தைச் சிறிது மாற்றி அமைக்க வேண்டியதாகிவிட்டது. x-கதிர்கள் மற்றும் ஒளிக்கதிர்கள் இவற்றின் பொதுவான குணங்களான ஒன்றுக் கொன்று குறுக்கிடுதல், (Interference) விளிம்பில் வளைதல்

(Diffraction) போன்ற குணங்களைக் கொண்டு அலைக் கொள்கை (Wave Theory) உருவாக்கப்பட்டது. இக்கொள்கைப்படி ஒளிக் கதிர்கள், அலைகளையுடையனவாகக் கருதப்பட்டன. மாருக, வீசுக்கதிர்களைப்பற்றி நாமறிந்த உண்மைகள் பலவற்றை, ஒளி, ஆற்றல் துகள்களைக் கொண்டது, என்று நம்புவதன் வழியாகத்தான் விளக்க முடியும். போட்டான்கள் (Photons) என்று சொல்லும் இத்துகள்கள் விளுடிக்கு 3×10^{10} செ.மீ. வேகத்தில் செல்கின்றன. அலைகளாகவும், துகள்களாகவும் இங்கும் இருமைத் தன்மை வீசுகதிர்களுக்கு உண்டு என்பது ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டதால், டிபிராக்லி என்னும் விஞ்ஞானி, மற்ற சிறு துகள்களும், எலக்ட்ரான்களும் இவ்வகை இருமைத் தன்மை கொண்டு செயல்பட வாய்ப்பிருக்கிறது என்ற கருத்தை வெளியிட்டார்.

குவான்டம் கொள்கைப்படி ஒரு போட்டானின் ஆற்றலை $h\nu$ என்னும் தொடரால் குறிக்கிறோம். இங்கு h என்பது பிளாங்கின் மாறிலி மற்றும், ν என்பது வீசுகதிரின் அதிர்வு எண் ஆகும். ஐன்ஸ்டீன் அவர்களின் கருத்துப்படி $E=mc^2$. இங்கு E என்பது போட்டானின் ஆற்றல், m என்பது அதன் நிறை. c என்பது ஒளியின் வேகம் ஆகும். ஆகவே

$$mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{.........(1).}$$

இங்கு $\lambda = \frac{c}{\nu}$, λ என்பது ஒளியின் அலைநீளமாகும். C என்பது ஒளியின் வேகமாகையால், அதாவது போட்டானின் செல்லும் வேகமாகையால், $m.c.$ என்பது அதன் உந்தமாகிறது. ஆகையால் ஒன்ருவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\text{போட்டானின் உந்தம்} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{............(2).}$$

இரண்டாவது சமன்பாடு துகள்களுக்கும் எலக்ட்ரான்களுக்கும் பொருந்துமெனக் கொண்டால், நிறை m ஆகவும், வேகம் v ஆகவும் உள்ள ஒரு துகளின் உந்தம் mv ஆகிறது.

$$\text{இங்கு } mv = \frac{h}{\lambda} \quad \text{............(3).}$$

உந்தத்தை p என்னும் குறியால் காட்டினுல்,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad \text{............(4).}$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. பொருள்களாலான துகள்களுக்கு அலைவுத்தன்மை கற்பித்து அதன் அலைநீளத்திற்கும் ஒரு விளக்கம் கொடுக்கும் இந்தச் சமன்பாடு டிபிராக்லி அவர்களின் அடிப்படைச் சமன்பாடாகும்.

டிபிராக்லி அவர்களின் கருத்துப்படி ஒவ்வொரு துகளுக்கும் அலைவுத்தன்மை உண்டு என்றும், அதன் அலைநீளம் λவை ஒரு சமன்பாட்டின் மூலம் உணர்த்தலாம் எனக் கண்டோம். அணுக்கருவை ஒரு எலக்ட்ரான் வட்டப்பாதை வழியாகச் சுற்றி வந்தால், அத்துடன் தொடர்புள்ள அலைவுத் தொடர்வரிசை வட்டத்தைச் சுற்றி விரிவுற்றுக் கிடப்பதாகக் கொள்ளலாம். அந்த வட்டத்தைச் சுற்றி அலை மாறுபடாமல் கச்சிதமாகத் தொடர்ந்து அமைந்திருந்தால், வட்டத்தின் சுற்றளவு (Circumference), அலைநீளத்தைப்போல் n என்ற முழு எண் மடங்காகும்.

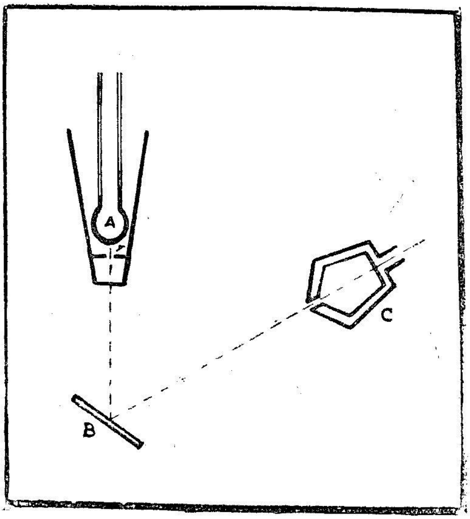
அதாவது $2\pi r = n\lambda = \dfrac{nh}{mv}$ ....(5).

$\therefore\ mvr = \dfrac{nh}{2\pi}$ ....(6).

இங்கு m என்பது எலக்ட்ரானின் எடையைக் குறிக்கும். mvr என்பது கோண உந்தமாகையால், (Angular Momentum) அலைஇயக்கவியல் கருத்துப்படி சில வட்டப்பாதைகள் வழியாகத்தான் எலக்ட்ரான்கள் சுற்றமுடியுமெனத் தெரிகிறது. இவ்வட்டப்பாதைகளின் கோண உந்தங்கள் அலைஇயக்கவியல் கருத்துப்படி, $\dfrac{h}{2\pi}$ அளவை பல முழு எண்களால் பெருக்கிய தொகைகளுக்குச் சமமாகும். போர் கொள்கையும் இதே முடிவைத்தான் கொடுத்தது. ஆனால் போர் கொள்கைக்கு முதலில் அறிமுறை அடிப்படை கிடையாது. மேலே சொன்ன வாதம் இப்படி அப்படி வளையாத கண்டிப்பான வாதம் என்று சொல்லமுடியாது. ஏனெனில் இவ்வாதத்தில் அலைவுத் தன்மையுள்ள எலக்ட்ரான் அமைப்பை நீள அகலமாகிய ஈரளவுத் தொகுதியாக மதிப்பிட்டுக் கண்ட முடிவாகும். இம்மதிப்பீடு சரி என்று சொல்ல முடியாது. ஆயினும் இக்கருத்தைப் பயன்படுத்திக் கண்ட முடிவு பலனுள்ளதாகும்.

டிபிராக்லி அவர்களின் கருத்து, சோதனை மூலமாக உறுதி செய்யப்பட்டது. X-கதிர்களுக்கு படிகங்கள் கீற்றணியாகப் பயன்படலாமென வெகு நாட்களுக்கு முன்பே விஞ்ஞானிகள் அறிந்திருந்தார்கள். படிகங்களிலுள்ள அணுக்களுக்கும்

மூலக்கூறுகளுக்குமுள்ள இடைவெளி, X-கதிர்களின் அலை நீளத்திற்கு ஒப்பிடக்கூடியவையாகையால் இது சாத்திய மாகிறது. அணுக்களும் மூலக்கூறுகளும் பல வரிசைகளில் பிரதிபலிக்கும் தகடுகளாக செயல்படுவதால் விளிம்பில் வளைவு உண்டாகிறது. டேவிஸ் என்பவரும், ஜெர்மர் என்பவரும் முதன்முதலாக எலக்ட்ரான்களுக்கு அலைகளின் தன்மை உண்டு என நிரூபித்தனர். A என்று குறிப்பிட்ட சூடேறிய டங்ஸ்டன் கம்பி இழையிலிருந்து வெளியாகும் எலக்ட்ரான் கற்றை மின்னழுத்தப் புலன் வழியாகச் சென்று பிறகு, B என்று குறிக்கப்பட்ட நிக்கல் உலோகத் தனிப்படிவத்தில் விழுகிறது.

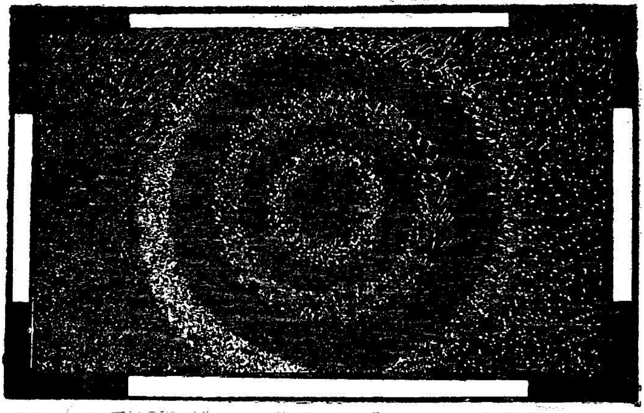


படம் 7.

எலக்ட்ரான்கள் படிகத்தால் விளிம்பு வளைவடைதல்

இங்கிருந்து எலக்ட்ரான்கள் C என்று குறிப்பிட்டுள்ள பாரடே கூட்டின் திறந்த துவாரம் வழியாகச் செல்கிறது. உள் புறமுள்ள உருளை, மின்னோட்டங்காட்டியுடன் (Galvanometer) பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. எலக்ட்ரான் கற்றைப் படிகத்தின் மேல் விழும் படுகோணம் (Angle of Incidence) மாறுமல்

இருக்கும்படி அமைத்து, முடுக்கிவிடும் மின்னழுத்தத்தை (Acceleration Potential) சீராக மாற்றிக்கொண்டு வரும்பொழுது, மின்னோட்டங்காட்டி முள்ளின் திருப்பத்திலிருந்து எலக்ட்ரான் கதிர்களின் செறிவை (Intensity) நிர்ணயிக்கலாம். எலக்ட்ரான் களின் செறிவு மாற்றம் ஒழுங்காக இருப்பதில்லை. எலக்ட்ரான் களின் செறிவையும் முடுக்கிவிடும் மின்னழுத்தத்தின் இருமடி வர்க்கமூலத்தையும் (Square Root) வைத்து வரைபடம் வரைந் தால் சம இடைவெளியுள்ள பல உச்சநிலைக் கோடுகள் (Maxima) கிடைத்தன. படிகங்கள் விளிம்பில் வளைவுண்டாக் கும் கீற்றணிகளாகப் பயன்படும் பொழுது, அவற்றைக் கொண்டு X-கதிர்கள் போன்ற கதிர்களைப் பிரதிபலிக்க வைத் தால் அலைவுத்தன்மையுள்ள அசைவிற்கு, அலைநீளத்தை அதிகப்படுத்தும் பொழுது எதிர்பார்க்கக்கூடிய மாற்றம்தான்



படம் 8.

தங்கப்படிகத்தால் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைவதைக் காட்டும் படம்

இது. மிகமெல்லிய (10^{-6} செ.மீ.) கனமுள்ள தங்கத்தகட்டின் வழியாக முடுக்கிவிடப்பட்ட எலக்ட்ரான்களைச் செலுத்தியதால்) கிடைத்த விளிம்பு வளைவு வளையங்களின் (Diffraction Rings நிழற்படத்தை படத்தில் காணலாம்.

இந்த முடிவுக்குப் பிறகு, ஹைட்ரஜன், நியூட்ரான் போன்ற துகள்கள், அலைவுத்தன்மைகளையும் பெற்றிருக்கின்றன என ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டது. பொருள்கள் எந்நிலையிலிருப்பினும், துகளாகவும் அலையாகவும் செயல்படக்கூடிய இருமைத்தன்மை பொருந்தியனவாக இருப்பது நன்கு புலப்படுகிறது. இருப்பினும், டிபிராக்லியின் சமன்பாட்டின்படி, குறிப்பிட்ட வேகத்தில் நகரும் பொருளின் பொருண்மை கூடும்பொழுது அதன் அலை நீளம் குறைவதால், அதைக் கண்டுபிடிப்பது மேலும் மேலும் கடினமாகிறது.

அலைவுக் குணங்களையும் துகள் குணங்களையும் தொடர்புப் படுத்துதல் - Correlation of Wave and Particle Properties : *தேருமைக் கொள்கை* The Uncertainty Principle :

சென்ற பக்கத்தில் கண்ட படத்திலுள்ள விளிம்பில் வளைந்த வளையங்கள் உண்டான விதத்தைச் சோதித்துப் பார்க்கும் பொழுது பல அடிப்படையான உண்மைகள் தெளிவாகின்றன. அதிக செறிவுள்ள எலக்ட்ரான் கற்றைகளை பலமணிநேரம் உலோகத் தகட்டின்வழி செலுத்தியதில் கிடைத்த விளிம்பில் வளைந்த வளையங்களை நிழற்படத்தில் காண்கிறோம். ஆனால் ஒருதனி எலக்ட்ரானை எடுத்துக்கொண்டால், அது நிழற்படத் தட்டிலுள்ள வளையங்களில் ஏதாவது ஒரு பாகத்தை முட்டுமென்று சொல்லலாம். அந்த எலக்ட்ரான் முட்டும் இடத்தை நிச்சயமாக இதுதான் என நிர்ணயித்துச் சொல்ல முடியாது. அதாவது, முடுக்குமின்னழுத்தத்தினளவைக் கொண்டு எலக்ட்ரானின் உந்தத்தைச் சரியாகக் கணக்கிட முடிந்தாலுங்கூட அதன் இருப்பிடம் சரியாகத் தெரியவில்லை. நிழற்படத்தட்டிற்கு பதிலாக விட்டு விட்டு ஒளிவீசும் திரையைப் (Scintillation Screen) பயன்படுத்தினல், எலட்ரானின் இருப்பிடம் தெள்ளத் தெளிவாகத் தெரியும். ஆனல் அதே சமயத்தில் அதன் உந்தத்தைச் சரியாகக் கணக்கிட முடியாது. ஏனெனில் விட்டுவிட்டு ஒளி வீசுவதற்குக் காரணமாயிருக்கும் மூலக்கூறு எலக்ட்ரானிடமிருந்து எவ்வளவு என்று கணக்கிட முடியாத சிறிது ஆற்றலைப் பெறுகிறது.

மேலே சொல்லிய விவரத்தை ஹைஸன்பர்க் என்னும் விஞ்ஞானி தன்னுடைய தேருமைக் கொள்கையில் விளக்கியுள்ளார். இக்கொள்கையின்படி ஒரு துகளின் வரையறுக்கப் பட்ட இருப்பிடத்தையும் அதே சமயத்தில் அதன் உந்தத்தையும் கணக்கிட இயலாது என்பதாகும். அளவறி முறைப்படி இத்தேருமைக் கொள்கையைக் கீழ்க்கண்டபடிக் குறிக்கலாம்.

$\Delta p \, \Delta q \approx h$.........(7).

இங்கு Δp என்பது உந்தத்தின் ஐயப்பாட்டு அளவு, Δq என்பது இருப்பிடத்தின் ஐயப்பாட்டு அளவு ஆகும். h என்பது பிளாங்க் மாறிலியாகும். ஒரு சோதனையில் p என்னும் உந்தத்தின் அளவை பிசகில்லாமல் அளந்திருந்தால், (Δpஇன் மதிப்பு மிகக்குறைவாயிருக்கும்) அதாவது q-இன் மதிப்பு ஐயப்பாடுள்ளதாகும் (Δq-இன் மதிப்பு மிக அதிகமாயிருக்கும்). இது ஒரு துகளை வைத்து நடத்திய சோதனையாகும். மாறாக ஒரு அலைவுச் சோதனையில், q-இன் மதிப்பைப் பிசகில்லாமல் அளக்கலாம். ஆனால் p என்னும் அளவு பொருளற்றதாகிறது. ஆகவே எலக்ட்ரான், புரோட்டான் போன்ற துகள்களுக்கு ஒரே நேரத்தில் துகள்களுக்குள்ள குணங்களும், அலைகளுக்குள்ள குணங்களும் இருக்கமுடியாது எனத் தெரிகிறது.

உந்தம் என்பது mv ஆகையால், ஐந்தாவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$\Delta v \, \Delta q \approx \frac{h}{m}$. கனமான துகள்களுக்கு $\frac{h}{m}$-இன் அளவு மிகச் சிறியதாயிருக்குமாதலால், சாதாரணமாகக் கண்களுக்குப் புலப்படும் பொருள்களுக்கு இதன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. இவ்வகையான பொருள்களுக்கு $\Delta v \, \Delta q$-இன் மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருப்பதால், பொருளின் வேகத்தில் (அதன் உந்தத்தில், அல்லது அதன் ஆற்றலில்) உள்ள ஐயப்பாட்டு அளவும், எந்தக் கருவியைக் கொண்டும் அளக்க முடியாதபடி மிகமிகக் குறைவாயுள்ளது.

மேலே சொன்ன சூழ்நிலையில், ஒரு பொருளின் உந்தத்தையும், அமைந்திருக்குமிடத்தையும் ஒரே சமயத்தில் மதிப்பிட முடியுமென்ற பழைய இயக்கவியல் தத்துவம் பொருந்தும். ஆயினும் அணுக்களுக்கும் மற்றும் அவைகளைப் போன்ற சிறு துகள்களுக்கும் பழைய இயக்கவியல் சிறிதும் பொருந்தாதாகையால், இவைகளுக்கு அலைவு இயக்க இயலைப் (Wave Mechanics) பயன்படுத்த வேண்டும். அலையாகவும், துகளாகவும் இயங்கும் இவ்விரண்டு குணங்களும் ஒருங்கிணைந்து முழுமையாக்கவல்ல குணங்களாகக் கொள்ளவேண்டுமேயன்றி, ஒன்றுக்கொன்று விலக்கி வைக்கும் தன்மைகள் அல்ல. எலக்ட்ரானை அநேகமாக ஒரு துகளாக மதித்து வேதியியல் துறையில் பல முடிவுகளை அடையலாம். ஆனால் உண்மையில் எலக்ட்ரானின் அலைவுத்தன்மையையும் எடுத்துக்கொண்டுதான் முடிவுகட்ட

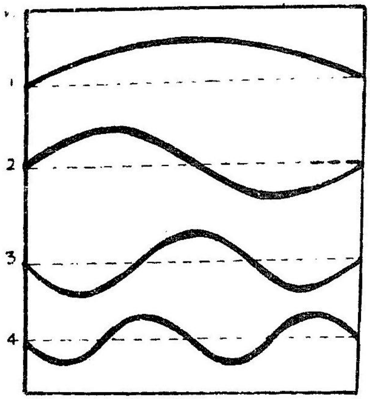
வேண்டும். முடிவாகப் பொருளுக்கும், குறிப்பாக எலக்ட்ரானுக்கும் அலைவுத்தன்மை உண்டு என்று சொல்லும்பொழுது, இத்துகள்களுடன் அலைகள் இணைந்திருக்கின்றன என்று பொருளில்லை. அலை இயக்கத்தை கணித முறையில் தொடர்புள்ள வகையில் விளக்கலாம். அதேபோல் ஒரு எலக்ட்ரான் அல்லது அதைப்போன்ற துகளை ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் காணக் கூடிய வாய்ப்பை கணித முறையில் விளக்கலாம் என்பதுதான் துகள்களின் அலைவு குணங்களைப்பற்றி நாம் கொள்ள வேண்டிய முடிவாகும். இதற்கு மேல் இக்கொள்கையைப் பற்றி விவரிப்பது கடினம். துகள்தன்மை அலைத்தன்மை ஆகிய இரு குணங்களும் பொருந்தும் என்று ஒப்புக்கொண்டு அதற்குமேல் இக்கருத்துக்கு ஒரு வடிவம் அமைத்துப் பார்க்க வேண்டியதில்லை என பல விஞ்ஞானிகள் தங்களுக்குள் ஆராய்ச்சிகளைத் தொடர்ந்து செய்து வருகிறார்கள்.

அலைச்சமன்பாடும் அலைச் சார்பும் (The Wave Equation and The Wave Function)

ஓர் அணுவின் எலக்ட்ரானைத் தொடர்பு கொண்ட அலை, அவ்வெலக்ட்ரானின் வட்டச்சுற்று வழி அசைவிற்கு ஏதாவது ஒரு வகையில் ஒத்திருக்கவேண்டும். எலக்ட்ரானின் சுற்றுவழி திறப்பில்லாத அடைக்கப்பட்ட வழியாதலால் குறிப்பிட்ட அளவு நீளமுள்ள அலைகள் அவ்வழியைச் சுற்றி வருவதற்கு முழு எண் அளவாக தேவைப்படும் என நினைத்தால் அது தவருகாது. இதர அதிர்வெண்கள் அல்லது அலை நீளங்கள் உள்ள அலைகள் குறுக்கீடு (Interference) காரணமாக அழிந்து விடுகின்றன. ஆகையால் எலக்ட்ரான்கள், ஏற்றுக் கொள்ளப் பட்ட அதிர்வு எண்களுக்குப் பொருந்துகிற ஆற்றல் மட்டங்களில் தான் அமைய முடியுமெனத் தெரிகிறது. எனவே, வெவ்வேருன பல ஆற்றல் மட்டங்கள் உள்ளன என்னும் கருத்து, அலை இயக்கவியலிலிருந்து நேரடியாகக் கிடைத்த முடிவாகும்.

குறுக்கீடு இல்லாது, ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட அதிர்வு எண்களைக் கொண்ட அலைகளுக்கு நிலையான அலைகள் (Stationary Waves) எனப் பெயர். இவ்வகையான அலை இயக்கத்தின் ஓரளவைக் கூருன (One Dimensional) மாதிரியாக, இரு முனைகளும் கட்டப்பட்டு அதிர்ந்து கொண்டிருக்கும் இழையின் உருவத்தைப் படத்தில் காணலாம்.

பல வகையான அதிர்வுகளின் அதிர்வு எண்கள், அடிப் படை அதிர்வு எண்ணுன γ_0-வின் பல முழு எண்ணளவுகள் தான் என்பது தெளிவாகத் தெரிகிறது. அதாவது $\gamma_n = n\gamma_0$...... (7) இங்கு $n=1, 2, 3$, மற்ற தற அளவுள்ள குவான்டம் எண் ஆகும்.



படம் 9.

நூல் இழை அதிர்வு அடையும் வகைகள்

எந்த நிலையான அலை அசைவையும் கீழே கொடுத்திருப்ப தைப் போன்ற ஒரு சைன் சார்பாகக் காட்டலாம்.

$$A = \phi \operatorname{Sin} 2\pi\gamma t \text{.................} (8)$$

இங்கு A என்பது அலையின் இடப் பெயர்ச்சி (Displacement) ஆகும் γ என்பது x, y, z ஆகிய மூன்று ஆயங்களால் சுட்டப் படும் ஏதாவதொரு புள்ளியின் அதிர்வு எண்ணு கும். t என்பது நேரத்தைக் குறிக்கும். ϕ என்பது x, y, z ஆகிய ஆயங்களால் குறிக்கும் புள்ளியின் அதிர்வு அலையின் வீச்சு (Amplitude of the Wave Motion) ஆகும். இங்கு ϕ என்பது x, y, z ஆகிய ஆயங் களால் குறிக்கப்படும் புள்ளியைப் பொறுத்திருக்குமல்லாது நேரத்தைப் பொறுத்தது அல்ல. E. ஷ்ஷாடிங்கர் என்னும் விஞ்ஞானி இந்தச் சமன்பாட்டையும், இடப் பெயர்ச்சியின் வெளி, மற்றும் நேரம் இவற்றின் மாறுபாட்டையும் குறிக்கும் அடிப்படை அலைச்சமன்பாட்டையும் ஒன்று சேர்த்து கிடைத்த

முடிவுடன், டிபிராக்லிச் சமன்பாட்டை புகுத்தி கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டை துகள் அலைகளுக்குப் பொருந்தும் வகையில் பொதுக் கருத்தாக உருவாக்கினூர்.

$$\frac{\delta^2 \psi}{d x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{d y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{d z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E-V) \psi = 0 \ldots\ldots\ldots (9)$$

இங்கு m என்பது துகளின் பொருண்மை, E என்பது அதன் மொத்த ஆற்றல், V என்பது அதன் நிலைப்பண்பு ஆற்றல் (Potential Energy) ஆகும். ψ என்பது துகளின் அலைசார்பு (Wave Function) அல்லது ஐஜன் சார்பு (Eigen Function) எனப் படும்.

சில குறுப்பிட்ட மதிப்புகளை அதிர்வு எண்கள் பெற்றிருக் கும் போது மட்டும் 8-வது சமன்பாட்டில் வரும் ψ என்னும் சார்பு சிறப்புப் பெருகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, இழுத்துக் கட்டப்பட்ட இழையில் நிலையான அலைகளின் அதிர்வு எண் களைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\gamma_n = n \gamma_o$$

ஐஜன் மதிப்பு (Eigen Value) என்று சொல்லக் கூடிய சில குறிப்புட்ட மதிப்புகளை E என்னும் மொத்த ஆற்றல் பெற்றிருக் கும் பொழுது தான் மேலே சொன்னதைப் போன்று, ψ என் னும் அலைச் சார்பின் (Wave Function) மதிப்பு, 9-வது சமன் பாட்டிற்கு ஏற்றுக் கொள்ளத்தக்க தீர்வு ஆகும். இந்த ஆற்றல் மதிப்புகளும், போர் கொள்கையில் சுட்டிக் காட்டிய வெவ்வே ருன ஆற்றல் மட்டங்களின் ஆற்றல்களும் சம மதிப்புள்ளவை களாகும் அணுவில் குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றல் பொருந்திய எலக்ட்ரான்கள் உள்ள நிலைகள் இருக்க வேண்டும் என்ற முடிவு அலை இயக்க இயலைப் பயன்படுத்திக் கண்ட முடிவாகும். மேலும் போர் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி ஹைட்ரஜன் அணு அல்லது அயனி இவற்றிற்குக் கண்ட அதே முடிவுகளை, இப்பொழுது செல்லத்தக்கவை அல்ல என்று கருதும் கருத்துக் களைப் புறக்கணித்து விட்டு, ஷ்ராடின்கர் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தியும் காணலாம்.

அலைச்சார்பின் உருவகச் சிறப்பு (Physical Significance of Wave Function)

ஒளி அலைகள், ஒலி அலைகள் ஆகிய இருவகை அலைகளும் ஓரிடத்திலிருந்து மற்ருேரிடத்துக்கு நகரும் பொழுது அலை

வீச்சின் (Amplitude) இருபடித் தொகையும் ஒளி அல்லது ஒலி யின் செறிவும் நேர்விகித சமமாயிருக்கும். ஏறக்குறைய மேற் கூறியதைப் போன்ற ஒரு கருத்தை, தேருமைக் கொள்கை யைப் பயன்படுத்தி சிறிது மாற்றி அமைத்து அலைச் சார்பை உருவகப்படுத்தி விளக்கலாம். ஒரு அமைப்பை ஒரு இடத்தில் காண்பதற்குள்ள நிகழ்ச்சித்தகவும் (Probability). அலைச் சார் பின் இருபடித் தொகையும் அதாவது ψ-உம், நேர்விகித சமமா யிருக்கு மென்பது தான் முக்கியமான கருத்தாகும்: ஒரு இடத் தில் எலக்ட்ரானின் ψ^2 மதிப்பை அவ்விடத்தின் மின்னேற்றச் செறிவின் (Electrical Change Density) மதிப்புக்குச் சமமென ஷ்ராடிங்கர் தொடக்கத்தில் கருத்து தெரிவித்தார். இக் கருத் துப்படி, இடத்துக்கு இடம் மாறுபட்ட அடர்த்தியுள்ள மின் ஞேட்ட மேகத்தில் (Cloud of Electricity) பூசி மெழுகப் பட்டது தான் ('Smeared Out') எலக்ட்ரான் ஆகும். இருப்பினும் எலக்ட் ரானை ஒரு துகளாகத்தான் இன்றும் கொள்கிருேம். ஒரு குறிப் பிட்ட நேரத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்குள்ள நிகழ்ச்சித்தகவை அவ்விடத்தின் ψ^2-இன் மதிப்பு குறிக்கிறது என நம்பப்படுகிறது. பழைய விஞ்ஞான கொள்கையில் எலக்ட்ரானின் சுற்று வழியெனக் குறிப்பதை ஒரு வகையில் அலை இயக்க இயலில் ψ என்னும் அளவு குறிக் கிறது. இக்காரணத்திற்காகத்தான் எலக்ட்ரான் அலை சார்பை ஆர்பிட்டல் அல்லது ஆர்பிட்டல் அலைசார்பு என அடிக்கடி அழைப்பது வழக்கம். அலை மற்றும் துகள் ஆகிய இரு கருத் துக்களும் ஒன்றுக் கொன்று வெவ்வேருன கருத்துக்கள் அல்ல எனக் கொள்வதற்கு மேலே சொன்ன விளக்கம் பெரிதும் பயன் படுகிறது. எலக்ட்ரானை ஒரு துகளாக மதிக்கலாம். அதே சமயத்தில் அலைச் சமன்பாடு எலக்ட்ரானை ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் காண்பதற்குள்ள நிகழ்ச்சித்தகவை வரையறுக்கிறது.

குவான்டம் எண்களும் பாலி கொள்கையும் (Quantum Numbers and Pauli Principle)

எலக்ட்ரானின் சுற்று வழியை விவரிப்பதற்கு ஒரே ஒரு குவான்டம் எண்ணைத்தான் போர் அவர்கள் முதலில் வெளி யிட்ட நிறமாலைக் கொள்கையில் குறிப்பிட்டிருந்தார். நிறமாலை யின் நுண்ணிய அமைப்பையும், அதிலிலுள்ள கோடுகள் பிரிந்து நிற்பதையும் காந்தப் புலனில் சோதித்துப் பார்த்ததில் அணுக்கருவைச் சுற்றும் ஒரு எலக்ட்ரானை முழுமையாக விவ ரிப்பதற்கு, நான்கு குவான்டம் எண்கள் தேவைப்படுவது தெரியவந்தது. இந்நான்கு குவாண்டம் எண்களில், $n, l, m.$

என்ற மூன்று குவாண்ட்டம் எண்களும் செய்முறை வழியினு லன்றி, அலை இயக்க இயல் வழியாக விவரிக்கப்படுகின்றன. இம்மூன்று குவான்டம் எண்களும் கனபரிமான ஆயங்களா கிய $x.y.z$ ஆகிய மூன்று இடத்தொடர்புடைய ஆயங்களைக் குறிக்கின்றன. இவை ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட ஒவ்வொரு ஆற்றல் மதிப்புக்கும் பொருந்துகிற அலை சார்புக்குரிய தொடரில் உள்ள மாறுபடும் தொகையாகும். முதலாவதாக n என்னும் அடிப்படை குவான்டம் எண் ஆற்றலின் அளவை வரையறுக்க உதவுகிறது. இதன் மதிப்பு ஏதாவதொரு முழு எண்ணுக இருக்குமன்றி பூஜ்யமாக இருக்காது. இரண்டாவ தாக திசைக் கோணக் குவான்டம் எண் (Azimuthal Quantum Number) அல்லது ஆர்பிட்டல் குவான்டம் எண் l என்னும் எழுத்தால் குறிக்கப்படும். எலக்ட்ரானின் கோண உந்தத்தை (Angular Momentum) l-இன் மதிப்பு நிர்ணயிக்கிறது. l-இன் மதிப்பு கூடும்பொழுது கோண உந்தத்தின் அளவும் கூடும். ஓர் எலக்ட்ரானுக்குக் கோண உந்தமிருந்தால் அதன் கோண இயக்கம் காரணமாகவுள்ள இயக்க ஆற்றல் பெற்றிருக்கும். இந்த கோண இயக்க ஆற்றலின் அளவு எலக்ட்ரானின் மொத்த ஆற்றலுக்குள் அடங்கியிருக்கும். ஆகவே அறிமுறை யில் கண்ட முடிவுப்படி n-இன் மதிப்பைப் பொறுத்து l-இன் மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. செய்முறை, அறிமுறை ஆகிய இருமுறைகளிலும் l-இன் மதிப்பு பூஜ்யத்திலிருந்து $n-1$ வரை இருக்கமுடியுமென்று தெரிகிறது. அதாவது $0, 1, \ldots\ldots\ldots n-2, n-1$. உதாரணமாக n-இன் மதிப்பு 4 ஆனுல், l-இன் மதிப்பு 3, 2, 1, 0 ஆக இருக்கமுடியும்.

மூன்ருவதாகக் காந்தக் குவான்டம் எண் (Magnetic Quantum Number)

இது m என்னும் எழுத்தால் குறிக்கப்படும். கோண உந்தம் பொருந்திய எலக்ட்ரானை, ஒரு வளையத்தைச் சுற்றி வரும் மின் ஓட்டத்திற்கு ஒப்பிடலாம். ஆகவே இம்மின்னோட் டத்தின் காரணமாக ஒரு காந்தப்புலன் உண்டாக வேண்டு மென எதிர்பார்த்தது உண்மையாயிற்று. இவ்வகையில் கண்ட காந்தம், m-இன் மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும். இக்காந்த ஆற்றல், எலக்ட்ரானின் கோண உந்தத்திஞல் உருவாக்கப் பட்ட காரணத்திஞல், m-இன் மதிப்புக்கள், l-இன் மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கு மெனக் கொண்டால் அது தவருகாது. அறி முறை, செய்முறை ஆகிய இருமுறைகளிலும் கண்டபடி, m-இன் மதிப்பு $-l$இலிருந்து $+l$ வரையுள்ள முழு எண்களாகும். இதில் பூஜ்யமும் அடங்கும். அதாவது m-இன் மதிப்பு $-l$, $(-l+1)$,

........0, 1, ...$(l-1)$, l ஆகும். l-இன் மதிப்பு 3 ஆனால், m-இன் மதிப்பு ± 3, ± 2, ± 1 மற்றும் O ஆக ஏழு முழு எண்களாக இருக்க முடியும். ஒவ்வொரு l-இன் மதிப்பும் ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டலைக் குறிப்பதால், m-இன் மொத்த மதிப்பு அதாவது $2l+1$ ஆர்பிட்டல்கள் ஆக உள்ளன எனத் தெரிகிறது. நான்காவதாக சுழற்சி குவான்டம் எண் (Spin Quantum Number) இதை s என்னும் எழுத்தால் குறிக்கலாம். கோண இயக்கம் காரணமாக எலக்ட்ரானுக்கு காந்த விளைவு உண்டாவதைத் தவிர எலக்ட்ரானுக்கு உள்ளார்ந்த காந்த குணமும் உண்டு. மின்னேற்றப்பட்ட ஒரு துகள் தன்னைத்தானே சுற்றும் பொழுது ஒரு சிறுகாந்தமாகச் செயல்படுகிறது. ஆகவேதான் எலக்ட்ரானுக்கு சுழற்சி இருப்பதாக நாம் சொல்கிறோம். இந்த சுழற்சி சம்பந்தப்பட்ட குவான்டம் எண்ணிற்கு இரு மதிப்புகள் உள்ளன. அதாவது $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$. அதாவது சுழற்சி கோண உந்தம் (Spin Angular Momentum) ஒரு திசை அல்லது அதற்கு நேர் எதிர்திசையில் செயல்படுகிறது. ஒரு அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்களிடையே, குவான்டம் எண்களைப் பகிர்ந்து கொடுப்பது, பாலி (Pauli) அவர்களின் தவிர்க்கைத் தத்துவத்தினால் (Exclusion Principle) வரையறுக்கப் படுகிறது. இத்தத்துவத்திற்கு அறிமுறை வழியாக விளக்கம் சொல்ல முடியவில்லை எனினும், இதைக் கொண்டு செய்முறையில் பல உண்மைகளை விளக்கலாம். இத்தத்துவத்தின்படி, ஒரு அணுவில் உள்ள எந்த இரண்டு எலக்ட்ரான்களுக்கும் நான்கு குவான்டம் எண்களும் ஒத்திருக்க முடியாது. இத்தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி ஒவ்வொரு குவான்டம் பிரிவிலும் எத்தனை எலக்ட்ரான்கள் இருக்கமுடியுமெனக் கணக்கிட்டு விடலாம். உதாரணமாக n-இன் மதிப்பு ஒன்று ஆனால், l-இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகவும் m-இன் மதிப்பும் பூஜ்யமாகத்தான் இருக்கவேண்டும். s-இன் மதிப்பு $+\frac{1}{2}$ ஆகவும் $-\frac{1}{2}$ ஆகவும் இருக்கலாம். பாலி தவிர்க்கைத் தத்துவப்படி n, l, m, s ஆகிய நான்கு குவான்டம் எண்களும் இரண்டு எலக்ட்ரான்களுக்குக் கீழ்க்கண்ட வகையில் குறிக்கலாம்.

(1) $n=1$, $l=0$, $m=0$, $s=+\frac{1}{2}$

(2) $n=1$, $l=0$, $m=0$, $s=-\frac{1}{2}$

ஆகவே K கூடு என்று சொல்லும் n-இன் மதிப்பு ஒன்றாகிய ஷெல்லில் இரண்டு எலக்ட்ரான்களுக்கு மேல் இருக்க முடியாது எனத் தெரிகிறது.

n-இன் மதிப்பு 2 ஆனால், அதாவது L கூட்டில், l-இன் மதிப்பு ஒன்று அல்லது பூஜ்யம் ஆகும். l-இன் மதிப்பு பூஜ்ய மானால், முதலில் கூறியபடி இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் இருக்க முடியும். l-இன் மதிப்பு ஒன்று ஆனால், m-இன் மதிப்பு -1, 0, மற்றும் $+1$ ஆக மூன்று எண்களாக இருக்க முடியும். ஒவ்வொரு மதிப்புக்கும் s-இன் மதிப்பு $+\frac{1}{2}$ அல்லது $-\frac{1}{2}$ ஆக இருக்க முடியு மாதலால், l-இன் மதிப்பு ஒன்றானால், அணுவில் ஆறு எலக்ட்ரான்கள் இருக்கமுடியும். ஆகவே இரண்டாவது குவான்டம் வரிசையில் மொத்தம் $6+2=8$ எலக்ட்ரான்கள் இருக்க முடியும். அவைகளின் விளக்க விவரம் கீழே தரப்பட்டிருக்கிறது.

$n=2$, $l=0$ அல்லது 1, $m=-1$, 0 அல்லது $+1$, $s=+\frac{1}{2}$ அல்லது $-\frac{1}{2}$

n	2	2	2	2	2	2	2	2
l	0	0	1	1	1	1	1	1
m	0	0	-1	-1	0	0	$+1$	$+1$
s	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

இந்த அட்டவணைப்படி எந்த இரண்டு எலக்ட்ரான்களின் குவான்டம் எண்களும் ஒரே மாதிரியாக அமையவில்லை யென்பது தெளிவாகிறது.

மேலே குறிப்பிட்ட முறையில் பல குவான்டம் வரிசை களில் எவ்வளவு எலக்ட்ரான்கள் தங்க முடியுமெனக் கணக் கிட்டு கீழே கொடுத்துள்ள அட்டவணையில் காட்டப்பட்டிருக் கிறது. அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்களை விவரிக்கும் சின்னங் கள் கீழ்க்கண்ட விதிப்படி அமைந்திருக்கின்றன. l-இன் மதிப்பு 0, 1, 2, 3, 4, மற்றும் 5 ஆக இருக்கும்பொழுது, s, p, d, f, g மற்றும் h எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். l-இன் மதிப் பைக் குறிப்பிடும் எழுத்தின்,

குவான்டம் எண்களும், ஆர்பிட்டல்களும்

n	l	ஆர்பிட்டல்	m	s	எலக்ட்ரான்கள்	
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	
2	0	2s	0	,,	2	8
2	1	2p	$+1, 0, -1$	,,	6	
3	0	3s	0	,,	2	18
3	1	3p	$+1, 0, -1$	,,	6	
3	2	3d	$+2, +1, 0, -1, -2$	,,	10	
4	0	4s	0	,,	2	32
4	1	4p	$+1, 0, -1$	,,	6	
4	2	4d	$+2, +1, 0, -1, -2$	,,	10	
4	3	4f	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	,,	14	

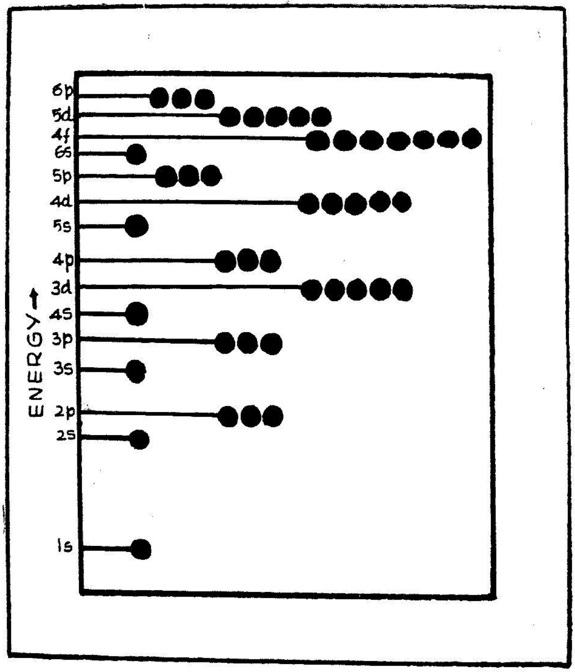
முன்னால் n-இன் மதிப்பைக் குறிப்பிடும் எண்ணை எழுதுவது வழக்கம். n-இன் மதிப்பும், l-இன் மதிப்பும் சமமாகவுள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஒன்றுக்கு மேல் இருப்பின் l-இன் மதிப்பிற்கு மேல் அவ்வெலக்ட்ரான்களின் தொகையைக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் அணுவிலுள்ள ஆறு எலக்ட்ரான்களையும், $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம்.

அணுக்களில் எலக்ட்ரான்களின் சீரமைப்பு (Arrangement of Electrons in Atoms) :

அலைஇயக்கக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி, அணுக் கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்களை அடுக்கி சீரமைக்கலாம். ஆனால் இதுவரை ஒரு எலக்ட்ரானைக் கொண்ட ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு மட்டும்தான் அலைச்சமன்பாட்டுக்குத் தீர்வு காணப்பட்டிருக்கிறது. ஆகவே, அணுக்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்களை அடுக்குவதற்கு, அணுநிறமாலை, X–கதிர் நிறமாலை, பாலி தவிர்த்தல் விதி ஆகிய மூன்று சாதனங்களின் உதவியைக் கொண்டு அணுவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்களை அடுக்குதல் நடைபெறுகிறது.

அணுக்கருவின் நேர்மின்னூற்றலுக்குச் சமமான எண்ணிக் கையில் எலக்ட்ரான்களை, அணு அமைப்பு முற்றுப் பெறும் வரை ஒவ்வொன்றாகக் கூட்டிக்கொண்டு செல்லவேண்டும். பிறகு வரிசையில் செல்லும் எலக்ட்ரான் எந்த ஆர்பிட்டலில் இடம் பெறுகிறது என்பதை அறிய வேண்டும். இம்முறையை எளிதாக்குவதற்கு ஒரு ஊகம் செய்யவேண்டும். அதாவது ஒரு அணுவின் பிரதானமான உள்அமைப்பு அணு எண் வரிசை யில் அதற்கு முந்திய அணுவின் அமைப்பை ஒத்திருக்குமென ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. ஆகவே இவ்விரண்டு அணுக் களுக்குமுள்ள வேற்றுமை ஒரு எலக்ட்ரானானதால் அவ் வெலக்ட்ரானின் இடத்தைச் சரியாகக் கண்டு கொள்ளுதல் வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக சோடிய அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பை அறிந்திருக்கிறோம் என வைத்துக் கொள்வோம். சோடியத்திற்கு அடுத்த தனிமமான மக்னீஷிய அணுவில் மிகையாகச் செல்லும் எலக்ட்ரானை எங்கு சேர்ப்பது என்று தெரிந்தால் மக்னீஷிய அணுவின் அமைப்பு தெளி வாகிறது. மக்னீஷிய அணுவின் அமைப்பு தெரிந்தபின் அதற்கு அடுத்த அணுவான அலுமினியத்தின் அமைப்பை எளிதில் காட்டலாம். இவ்விதமாக மற்ற அணுக்களின் எலக்ட் ரான் அமைப்புகளையும் அறியலாம். சில தனிமங்களின் அணுக் களுக்கு சில மாற்றங்கள் செய்யவேண்டும். ஆனால் அது அவ்வளவு கடினமான வேலையில்லை.

ஆற்றல் கூடிக்கொண்டு போகும் வரிசையில் ஆர்பிட்டல் நிரப்பப்படுகின்றன. பல ஆர்பிட்டல்களின் ஆற்றலளவை படம் காட்டுகிறது. ஆற்றல் கூடும் வரிசையாவது *1s*, *2s*, *2p*, *3s*, *3p*, *4s*, *3d*, *4p*, *5s*, *4d*, *5p*, *6s*, *4f*, *5d*, *6p*,......இந்த வரிசையில் எலக்ட்ரான்களை அடுக்கினால் தனிம அட்டவணை

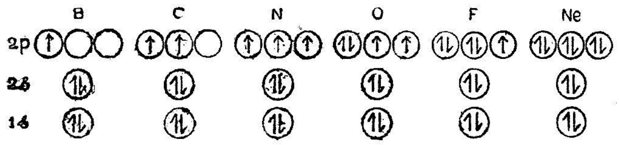


படம் 10.

ஆர்பிட்டல்களின் ஆற்றல்கள்

யின்படி தனிமங்களின் குணங்களும் மாறுகின்றன. *p* ஆர்பிட்டல், *d* ஆர்பிட்டல் ஆகிய இரண்டும் அல்லது அதற்கு மேலும் காலியாக இருக்கும் பொழுது உள்ளேவரும் எலக்ட்ரான்கள் பொதுவாக ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டலில் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் என்ற முறையில் சுழற்சி இணையாக (Spin Parallel) இடம் பெறு

கின்றன. ஒரு ஆர்பிட்டலில் இரண்டாவது எலக்ட்ரான் புகும் பொழுது அதன் சுழற்சி முன்னுலுள்ள எலக்ட்ரானினுடைய சுழற்சிக்கு எதிர் இணையாக, பாலி தவிர்த்தல் விதிக்கு ஒத்த வகையில் அமைகிறது. போரனிலிருந்து நியான் வரையுள்ள தனிமங்களின் p ஆர்பிட்டல்களைப் பூர்த்தி செய்வதைப் படம் காட்டுகிறது.



ஹைட்ரஜனிலிருந்து தொடங்கி மேலே போகும்பொழுது இவ்வணுவில் இருக்கும் ஒரு எலக்ட்ரானுக்கு $n=1$, $l=0$ அதாவது $1s$ ஆர்பிட்டல் ஆகும். இதேவிதமாக எதிர் இணைச் சுழற்சியுள்ள இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் ஹீலிய அணுவின் $1s$ ஆர்பிட்டலில் தங்கும். n-இன் மதிப்பு ஒன்ருக, l-இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகவுள்ள k கூடு இரண்டு எலக்ட்ரான்களை மட்டுமே கொள்ளுமாதலால் இக்கூடு நிறைவடைந்து விட்டது. அடுத்துள்ள லித்திய அணுவில் புதிதாகப் புகும் எலக்ட்ரானின் $n=2$ $l=0$ அல்லது $2s$ ஆர்பிட்டலில் செல்லும். அடுத்து வரும் பெரிலிய அணுவுடன் இந்த ஆர்பிட்டல் முற்றுப்பெறும். இதே வகையில் $n=2$, $l=1$ அல்லது $2p$ ஆர்பிட்டலில் அடுத்து செல்லும் எலக்ட்ரான் தங்கும். p ஆர்பிட்டலில் ஆறு எலக்ட்ரான்கள் தங்க முடியும். அணு எண் 10-ஆகவுள்ள நியானுடன் முதலிரண்டு எலக்ட்ரான் பிரிவுகளான K மற்றும் L கூடுகள் ($n=1$, மற்றும் $l=2$) முற்றுப் பெறுகின்றன. முதலிரண்டு கூடுகளிலும், உள்ள எலக்ட்ரான்களின் தொகை 2, 8 ஆகவுள்ளதால் நீயானிலுள்ள பத்து எலக்ட்ரான்களையும் கீழ்க் கண்டவாறு குறிக்கலாம். $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$.

அடுத்த தனிமமான சோடியத்திலிருந்து துணைப் பிரிவான ($n=3$, $l=0$) $3s$ ஆர்பிட்டல் தொடங்குகிறது. இத் தனிமத்திற்கு உள்ளகமான (Core) நியானுடைய அமைப்புடன் கூட ஒரு $3s$ எலக்ட்ரான் சேருகிறது. முன் கூறியது போலவே $l=0$ ஆர்பிட்டல் முதலில் நிறைந்து $l=1$ ஆர்பிட்டலில் எலக்ட்ரான்கள் நுழைகின்றன. அணு எண் 18 ஆகவுள்ள ஆர்கானுடன் இந்த ஆர்பிட்டல் முடிவடைகிறது. அதன் எலக்ட்ரான் அமைப்பாவது $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$. $3p^6$.

அடுத்து உட்செல்லும் எலக்ட்ரான் $n=3$, $l=2$ என்று சொல்லும் $3d$ ஆர்பிட்டலிலாவது, அல்லது $n=4$, $l=0$ என்று சொல்லும் $4s$ ஆர்பிட்டலிலாவது செல்லும். அடுத்துள்ள பொட்டாசிய அணுவில் செய்முறை அறிமுறை முடிவுகளைக் கொண்டு பார்த்ததில் இரண்டாவதாகச் சொன்ன வகையில் தான் உட்செல்லும் எலக்ட்ரான் அமைகிறது. அதாவது பொட்டாசிய அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு. $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s$ ஆகும். அடுத்துள்ள கால்சிய அணுவில் இரண்டாவது $4s$ எலக்ட்ரான் உட்செல்லுகிறது. ஆயினும் அடுத்து வரும் ஸ்காண்டிய அணுவில் நுழையும் எலக்ட்ரான் $4p$ ஆர்பிட்டலில் நுழையாமல், காலியாக இருக்கும் $n=3$, $l=2$ ஆகவுள்ள $3d$ ஆர்பிட்டலுக்குள் நுழையும். அடுத்து வரும் தனிமங்களில், மொத்தம் 10 எலக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக் கூடிய $3d$ ஆர்பிட்டல் முற்றுப் பெறுகிறது. இரண்டாவது மூன்றுவது தனிம அட்டவணை வரிசையில் எட்டு தனிமங்கள் இருந்த போதிலும், நான்காவது வரிசையில் 18 தனிமங்கள் இருப்பதற்குக் காரணம், $l=2$ அல்லது $3d$ ஆர்பிட்டல் இப்பிரிவில் தொடங்கி 10 எலக்ட்ரான்களை உட்கொண்டு நிறைவு பெறுவது தான். ஸின்க் தனிமத்துடன் $3d$ ஆர்பிட்டல் முற்றுப் பெறுகிறது. அடுத்து வரும் காலிய அணுவிலிருந்து $4p$ ஆர்பிட்டல் தொடங்குகிறது. கிரிப்டானுடன் (அணு எண் 36) இந்த ஆர்பிட்டல் முற்றுப் பெறுகிறது. இந்த ஆர்பிட்டலிலுள்ள தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புக்கள், இரண்டாவது மூன்றுவது குறுகிய வரிசையிலுள்ள தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புக்களை ஒத்திருக்கின்றன, ஆகவே நீள்வரிசையின் முடிவிலுள்ள தனிமம், குறுகிய வரிசையிலுள்ள தனிமங்கள் மாதிரி ஏன் செயல்படுகின்றன என்பதற்கு இப்பொழுது விடை கிடைத்து விடுகிறது. அடுத்த வரிசையும் இதேபோல் தான் ருபீடியம் தனிமத்தில் தொடங்கி $5s$, $4d$, $5p$ என்னும் வரிசையில் எலக்ட்ரான்கள் அடுக்கப் படுகின்றன.

K, L, M என்று சொல்லக்கூடிய முதல் மூன்று கூடுகளும் அதாவது $n=1$, $n=2$, $n=3$ ஆகிய மூன்று கூடுகளும் முற்றிலும் நிறைந்திருந்த போதிலும், நான்காவது ஐந்தாவது கூடுகள் அரைகுறையாகத்தான் இருக்கின்றன. $n=4$ ஆகவுள்ள கூடு மொத்தம் 32 எலக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக்கூடியது. ஆகவே $l=3$ ஆகவுள்ள இன்னும் 14 ஆர்பிட்டல்கள் இக்கூட்டில் காலியாயிருக்கின்றன. அதுபோக $n=5$ கூட்டில் மேலும் மூன்று ஆர்பிட்டல்கள் காலியாயிருக்கின்றன. அடுத்துவரும் ஆறுவது வரிசையில் ஜெனானைத் (Xenon) தொடர்ந்து வரும் சீசியம்,

பேரியம் ஆகிய இரு தனிமங்களிலும், $6s$ என்ற புது ஆர்பிட்டல் தொடங்குகிறது. ஆகவே இவ்விரு தனிமங்களுக்கும், இரண்டாவது, மூன்ருவது, நான்காவது, ஐந்தாவது வரிசைகளிலுள்ள முதலிரண்டு தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புகளைப் போலவே அமைந்திருக்கின்றன. அதாவது 2, 8, 18, 18, 8, 1 மற்றும் 2, 8, 18, 18, 8, 2 ஆகும். நான்காவது ஐந்தாவது வரிசைகளிலுள்ளதைப் போலவே அடுத்துவரும் லாந்த்தனம் தனிமத்தில் நுழையும் எலக்ட்ரான் உள்கூட்டில் அதாவது $n=5$, $l=2$ அல்லது $5(d)$ ஆர்பிட்டலில் புகுந்து விடுகிறது. இதை அடுத்துவரும் சீரியம் தனிமத்திலிருந்து $n=4$, $l=3$ அல்லது $4f$ ஆர்பிட்டலுக்குள் 14 எலக்ட்ரான்கள் செல்லுகின்றன. வெளிப்படையாகப் பார்க்கும்பொழுது மிகவும் உட்பகுதியான இடத்தில் சென்ற எலக்ட்ரானிஞல் தனிமத்தின் வேதி குணங்கள் அதிகமாக மாறுபடாதாகையால், லாந்த்தனமும் சீரியமும் ஒத்த குணங்களைக் கொண்டிருக்கின்றன. இவ்விரண்டும் அருமண் உலோகத் (Rare Earth Metals) தொடர் முதலிரண்டு உலோகங்களாகும், தொடர்ந்து வரும் பதிமூன்று தனிமங்களில் உள்ள $4f$ ஆர்பிட்டலில் எலக்ட்ரான்கள் தொடர்ந்து சென்று லுட்டீசியத்துடன் இவ்வார்பிட்டல் முடிவடைகிறது. அணு எண் 71 ஆகிய லுட்டீசியத்துடன் அருமண் உலோகத் தொடர் முற்றுப் பெற்று இப்பிரிவிலுள்ள பதினைந்து தனிமங்களின் குணங்களைப் புரிந்துகொள்ள முடிகிறது.

அருமண் உலோகத் தொடர் முடிந்தவுடன், எலக்ட்ரான்கள் $5d$, மற்றும் $6p$ ஆர்பிட்டல்களை நிறப்பி, ரேடான் (அணு எண் 86) என்ற தனிமம் கிடைக்கிறது. ஆகவே ஆருவது வரிசையில் உள்ள மொத்த தனிமங்கள் $86-54=32$ ஆகும். முந்திய இரு வரிசைகளிலும் உள்ளதைவிட இங்கு பதினன்கு தனிமங்கள் அதிகமாகும். $n=4$, $l=3$ அல்லது $4f$ ஆர்பிட்டல் நிரம்பியது தான் இதற்குக் காரணம்.

87-ஆவது தனிமத்திலிருந்து, இரண்டு $7s$ எலக்ட்ரான்கள் முதலில் உட்செல்லுகின்றன. பிறகு ஒரு $6d$ எலக்ட்ரான் சென்று $6d\ 7s^2$ என்ற அமைப்புள்ள ஆக்டீனிய அணுவைக் கொடுக்கிறது. இந்த அமைப்பு லாந்த்தனத்தின் $5d\ 6s^2$ அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது. ஆக்டீனியத்தைத் தொடர்ந்து வரும் தனிமங்களில் $5f$ ஆர்பிட்டல்களில் எலக்ட்ரான்கள் உட்புகுந்து, லாந்த்தனைடு தொடர் என்று சொல்வதைப் போல் ஆக்டினைடு தொடர் என உருவாகிறது. இத்தொடரில் மொத்தம் பதினைத்து தனிமங்கள் இருக்குமாகையால் 89, 90, 91, 92 ஆக நான்கு தனிமங்கள் இயற்கையாகக் கிடைப்பதுபோக மற்ற தனிமங்களை சோதனைச் சாலைகளில் உண்டாக்கிவிட்டார்கள்.

தரைமட்ட நிலையில் அணுக்களின்

Layer		K	L		M			N	
n		1	2		3			4	
l		0	0	1	0	1	2	0	1
Sub Group		1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6		1	
20	Ca	2	2	6	2	6		2	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	4	2	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	CO	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6

Layer		K	L	M	N			
n		1	2	3	4			
l					0	1	2	3
Sub Group					4S	4P	4d	4f
37	Rb	2	8	18	2	6		
38	Sr	2	8	18	2	6		
39	Y	2	8	18	2	6	1	
40	Zr	2	8	18	2	6	2	
41	Nb	2	8	18	2	6	4	
42	Mo	2	8	18	2	6	5	
43	Tc	2	8	18	2	6	5	
44	Ry	2	8	18	2	6	7	
45	Rh	2	8	18	2	6	8	
46	Pd	2	8	18	2	6	10	
47	Ag	2	8	18	2	6	10	
48	Cd	2	8	18	2	6	10	
49	In	2	8	18	2	6	10	
50	Sn	2	8	18	2	6	10	
51	Sb	2	8	18	2	6	10	
52	Te	2	8	18	2	6	10	
53	I	2	8	18	2	6	10	
54	Xe	2	8	18	2	6	10	
55	Cs	2	8	18	2	6	10	
56	Ba	2	8	18	2	6	10	
57	La	2	8	18	2	6	10	
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7
65	Tb	2	8	18	2	6	10	9
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11
68	Er	2	8	18	2	6	10	12
69	Im	2	8	18	2	6	10	13
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14

எலக்ட்ரான் உருவமைப்புகள்

O			P
5			6
0	1	2	0
5S	5P	5d	6S
1			
2			
2			
2			
1			
1			
2			
1			
1			
0			
1			
2			
2	1		
2	2		
2	3		
2	4		
2	5		
2	6		
2	6		1
2	6		2
2	6	1	2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6	1	2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6	1	2

Layer		K	L	M	N	O				O			Q
n		1	2	3	4	5				6			7
1						0	1	2	3	0	1	2	0
Sub Group						5S	5P	5d	5f	6S	6P	6d	7S
72	Hi	2	8	18	32	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81	Ti	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87	Er	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93	NP	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6		2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6		2
102	No	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6		2
103	Lw	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2

படம் 11.

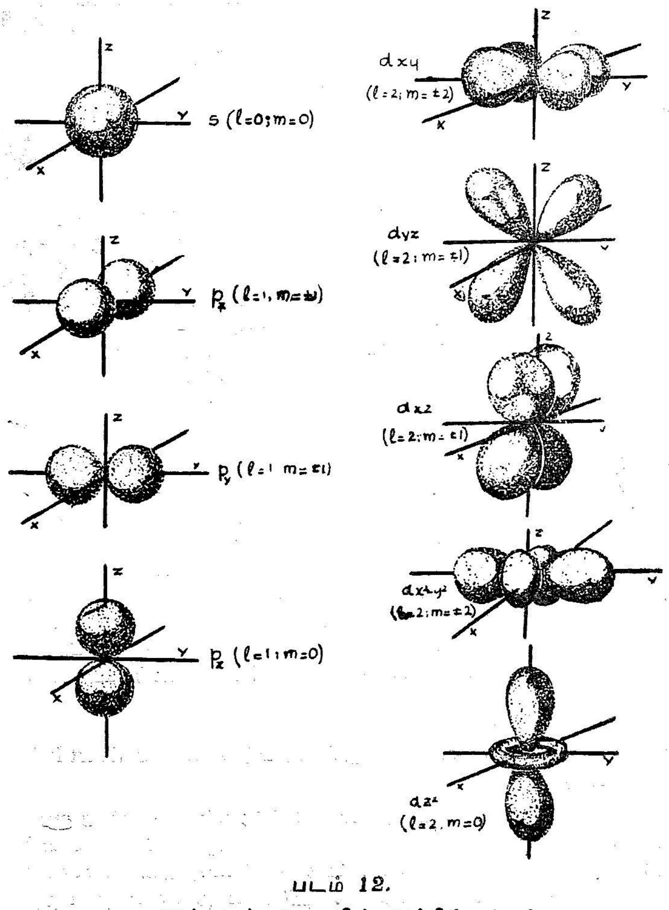
s, p. d ஆர்பிட்டல்களின் வடிவங்கள் (The Shapes of *s, p, d* Orbitals)

இரண்டு குறிப்பிட்ட புள்ளிகளில் ஒரு எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்குள்ள நிகழ்ச்சித்தகவை, குவான்டம் கொள்கையைக் கொண்டு கணக்கிடலாம். ஆனால் இம்முறையைக் கொண்டு அவ்வெலக்ட்ரான் ஒரு புள்ளியிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு எப்படி நகருகிறது என அறியமுடியாது. ஆகவே எலக்ட்ரான் சுற்றுவழி என்னும் கருத்து பொருளற்றதாய்விடுகிறது. எலக்ட்ரானை எவ்விடத்தில் பெரும்பாலும் காணலாம் என்ற கருத்து உருவாகிறது. வெளியிடத்திலுள்ள பல புள்ளிகளில் எங்கு எலக்ட்ரானைக் காண முடியுமென்ற நிகழ்ச்சித் தகவைக் காட்டும் முழுமையான உருமாதிரிக்கு ஆர்பிட்டல் எனப்பெயர்.

பல வகையான ஆர்பிட்டல்கள் இருக்க முடியும். ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டலும் பொருத்தமான குவான்டம் எண்களின் ஒவ்வொரு இணைப்புக்கு ஒத்தவகையில் அமைந்திருக்கும். ஆர்பிட்டல்களைப் பற்றி முழுதும் அறிய முற்பட்டால் ஒரு எலக்ட்ரான் கொண்ட அணுவிற்குள்ள ஷ்ராடிங்கர் சமன்பாட்டிற்குத் தீர்வு காணவேண்டும். பண்பறி முறையில் விவாதிப்பதற்கு ஆர்பிட்டலை வரைபடத்தில் காட்டினால் அதைப்பற்றித் தெளிவாக அறிய முடியும். எலக்ட்ரானைக் காணக்கூடிய இடங்களைக் குறிக்கும் நிலையான நிகழ்ச்சித் தகவுகள் பல மையக் (Concentric Shells) கூடுகளாக இருக்கின்றன. இவ்வுண்மையை ஆராய்ந்து பார்க்கும்பொழுது, ஹைட்ரஜன் அணுவின் அடிமட்ட நிலையிலுள்ள ஆர்பிட்டல் கோளவடிவமாக அமையுமெனத் தெரிகிறது.

ஹைட்ரஜன் அணுவின் மற்ற ஆர்பிட்டல்களின் வடிவங்களை ஆராய்ந்து பார்ப்போம். ஷ்ராடிங்கர் அலைச்சமன்பாட்டின் தீர்வுப்படி அடிப்படை குவான்டம் எண் n எதுவாயிருந்தாலும், l-இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகவுள்ள எல்லா ஆர்பிட்டல்களும் அதாவது எல்லா s ஆர்பிட்டல்களும் கோள வடிவமாகத்தான் அமைந்திருக்கின்றன. ஆகவே ஒரு s ஆர்பிட்டலில் காணும் எலக்ட்ரானின் நிகழ்ச்சித் தகவு. எப்பொழுதும் கோண ஆயத்தொலைவுகளைப் பொருத்திருப்பதில்லை. ஆனால் அவ்வெலக்ட்ரானுக்கும் அணுக்கரு மையத்திற்குமுள்ள தூரத்தைப் பொறுத்ததாகும். s-ஆர்பிட்டல் கோளவடிவத்துடன் சீர்மைத் தன்மையும் பெற்றிருப்பதால் காந்தப்புலனால் பாதிக்கப்படுவதில்லையாதலால் இதற்குத் திசைப் பண்பு (Directional Property)

கிடையாது. *p*-ஆர்பிட்டல்களுக்கு இந்த முடிவு பொருந்தாது. இதைப் படத்தில் காணலாம். ஒவ்வொரு *p*-ஆர்பிட்டலுக்கும்,



படம் 12.

ஹைட்ரஜன் அணுவின் ஆர்பிட்டல்கள்

அணுக்கரு வழியாகப் போகும் சமச்சீரச்சு (Axis of Symmetry) ஒன்று உண்டு. *l*-இன் மதிப்பு ஒன்றாக இருக்கும்பொழுது *m*-இற்கு மூன்று மதிப்புகள் உள்ளனவாதலால், மூன்று *p*-ஆர்

பிட்டல்களும் அவைகளின் *சமச் சீரச்சுகளின்* திசையைத் தவிர மற்றெல்லா வகைகளிலும் ஒன்றை ஒன்று ஒத்திருக்கும். இவ் வாயங்கள் தெக்காட்டின் ஆயக்கூறுகளைப் (Cartesian Co-ordinates) போன்று ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக இருக்கும். ஆகவே இம்மூன்று p-ஆர்பிட்டல்களையும் p_x, p_y மற்றும் p_z எனக் குறிப்பிடுவதுண்டு. p_x.p_y, p_z ஆகிய ஆர்பிட்டல்கள், s-ஆர்பிட்டல்கள் திசைப்பண்பு உடையவை. பல மூலக்கூறு களின் வடிவங்கள் p-ஆர்பிட்டல்களின் திசைப்பண்பினுல் உருவாக்கப் படுகின்றன.

ஒரு எலக்ட்ரானுக்கு n-இன் மதிப்பு 3 ஆனுல், l-இன் மதிப்பு 0, 1 அல்லது 2 ஆகும். ஆகவே ஒரு 3s, ஒரு 3p அல்லது ஒரு 3d எலக்ட்ரான் இருக்கமுடியும்: l-இன் மதிப்பு 2 ஆயிருக்கும்பொழுது, m-இன் மதிப்பு ஐந்து எண்களில் ஒன்ருக இருக்கும். மொத்தம் ஐந்து d ஆர்பிட்டல்கள் இருக் கின்றன. இந்த ஐந்து ஆர்பிட்டல்களின் உத்தேசமான வடி வங்கள் படத்தில் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன. இதில் முக்கிய மாகக் கவனிக்க வேண்டியது என்னவெனில் இவைகளில் இரண்டு ஆர்பிட்டல்கள் ஆயக்கூறுகளின் (Coordinate Axis) திசை நோக்கித் திரும்பி நிற்கின்றன. ஆனுல் மற்ற மூன்று ஆர்பிட்டல்களின் *சமச் சீரச்சுகள்* (Symmetrical Axis) ஆயக் கூறுகளின் தளங்களில் அமைந்து ஆனுல் தெக்காட்டியின் ஆயக்கூறு (Cartesian Axis) களின் திசை நோக்கித் திரும்பி நிற்கின்றன். ஆர்பிட்டல்கள் எந்தத் திசையில் அல்லது தளத் தில் உயர்மட்ட அடர்த்தியுடன் காணப்படுகிறதோ அதைக் கொண்டு d-ஆர் பிட்டல்களுக்குப் படத்தில் பெயரிடப் பட் டிருக்கிறது. p-ஆர் பிட்டல்களைப் போலவே d-ஆர்பிட்டல் களுக்கும் திசைப்பண்புகள் (Directional Properties) உள்ளன வாகும்.

மந்த ஜோடி எலக்ட்ரான்களினுல் ஏற்படும் விளைவு (Inert Pair Effect)

வெளிப்புறக் கூடுகளிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள்தான் அணுக் களின் வேதிக் குணங்களையும் அவைகளின் இணைதிறன்களையும் நிர்ணயிக்கின்றன என்று எலக்ட்டரான் இணைதிறன் கொள்கை வழியாகக் கண்டோம். மற்றும், ஹீலியம் தவிர மற்ற மந்த வாயுக்களில் உட்புறக் கூடுகளில் எலக்ட்ரான்கள் முழுவதும் நிறையாத நிலையிலும்கூட, வெளிப்புறக்கூடுகளில் எட்டு எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதைப் பார்த்தோம். மந்த வாயுக்கள் வேதி மாற்றங்களில் ஈடுபடாதவையாகையால், வெளிக் கூட்

டில் எட்டு எலக்ட்ரான்கள் இருந்தால், எட்டெண்கூட்டம் (Octet) என்று சொல்லக்கூடிய மிகவும் அதிகமாக நிலைத்திருக்கும் தன்மை பொருந்திய அமைப்பு உள்ளவைகளாகக் கருதுகிறோம்.

ns^2, np^6 என்று குறிக்கும் மந்தவாயு அமைப்பு உண்மையில் மிகமிக அதிகமான நிலைப்புத்தன்மை கொண்டது என்பதில் சந்தேகமில்லை. மின்னடுநிலை பொருந்திய அணுக்களுக்கு இவ்வுண்மை பொருந்துமாயினும், இதே விதமான எலக்ட்ரான் அமைப்புகளைக்கொண்ட அயனிகளுக்கு இவ்விதிபொருந்துவதில்லை. அயனிகள் மற்ற பொருள்களின் மேல் நிலைமின் ஆற்றல் காரணமாக மற்ற பொருள்களின் மேல் விசையைச் செலுத்துவதனுல் இவை வேறுவிதமாகச் செயல்படுகின்றன. மந்த வாயுக்களின் இரு பக்கங்களிலுமுள்ள தனிமங்கள், இவ்வாயுக்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புக்களை எளிதில் அடைவதில் வியப்பொன்றுமில்லை. ஆயினும், மந்த வாயுக்களுக்கு பல இடங்கள் தள்ளி அமைந்திருக்கும் அணுக்களுக்கு மிக அதிகமான அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் (Ionization Potential) மற்றும் மிகக் குறைந்த எலக்ட்ரான் கவர்ச்சி போன்ற குணங்கள் அமைந்திருக்கின்றன. ஆகையால் அவை எளிதில் மந்த வாயுக்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புத் தன்மையை அடைவதில்லை. எனவே எட்டெண்கூட்ட விதியை அதிகமாக வற்புறுத்துவதில் பயனில்லை.

பல வகையான அயனிகள் பல வகையான எலக்ட்ரான் அமைப்புகளோடு உண்டாகலாம். இவைகளில் பெரும்பான்மையான அயனிகளின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு அணுக்களில் எலக்ட்ரான்கள் அடுக்கி நிற்கும் வகையில் அமைந்திருக்குமென நம்புவதில் தவறில்லை. பதினெட்டுடன் எலக்ட்ரான்களுடன்கூட இரண்டு என்று சொல்லக்கூடிய ஸின்ங்க் பத்தியில், எலக்ட்ரான்கள் கீழ்க்கண்டபடி அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

$Zn \longleftarrow Ga^{+}, Ge^{++}, As^{+++}$

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$

காட்டிய பத்தியில் கீழ்க்கண்டவாறு அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

$Cd \longleftarrow In^{+}, Sn^{++}, Sb^{+++}$

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2$

அடுத்து மெர்க்குறி பத்தியில் கீழ்க்கண்டவாறு இருக்கிறது.

Hg ⟵ Tl

$1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$.

இங்கு காட்டப்பட்டிருக்கும் அயனிகள் எல்லாவற்றிலும் ஒரு எலக்ட்ரான் ஜோடி, வேதிப்பிணைப்புக்குக் கிடைக்கக் கூடியவைகளாயினும், அவைகள் வேதிப்பிணைப்பில் ஈடுபடுவதில்லை. இவைகள்தான் மந்தத்தன்மை பொருந்திய எலக்ட்ரான்கள் (Inert Pair) ஆகும். அதாவது வெளிப்புறமாகவுள்ள கூட்டில் அமைந்துள்ள இரண்டு s எலக்ட்ரான்களின் இணைப்பைப் பிரிப்பதற்கு வேண்டிய ஆற்றலை வழங்கவில்லை எனச் சொல்லலாம். ஒரு அணுவில் ஒன்றோ அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்களோ மற்றொரு அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்களுடன், சுழற்சியைப் போக்குமாறு இணைந்தால் அவ்வணுவிற்கு வேதிப்பிணைப்படையுங்குணம் உண்டு என்று சொல்லலாம். ஒரு அணுவிலுள்ள ஜோடி சேராத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து அவ்வணுவின் இணைதிறன் அமையும். ஜோடியாகவுள்ள எலக்ட்ரான்கள் வேதிப்பிணைப்பு உண்டாவதற்குக் கலந்து கொள்ளமாட்டா. இருப்பினும், அதிக ஆற்றல் செலவு செய்யாதபடி எலக்ட்ரான் ஜோடியைப் பிரித்தால், அவைகள் வேதிப்பிணைப்பு உண்டாவதற்கு வழி செய்யும். பொதுவாக குறிப்பிட்ட குவாண்டம் எண் மாறுபடாமலிருப்பின் இவ்வகையான ஜோடிப் பிரிப்பு நடக்கலாம்.

தனிம அட்டவணையின் ஐந்தாவதுப் பத்தியிலுள்ள தனிமங்களுக்கு, இணைதிறன் எலக்ட்ரான்கள் ns^2, np^3 என அமைந்திருப்பதைப் பார்த்தால், மூன்று எலக்ட்ரான்களும், மற்றும் s, p ஆகிய இரு ஆர்பிட்டல்களிலுள்ள ஐந்து எலக்ட்ரான்களும் கலந்துகொண்டு +3, +5 எனக்குறிக்கும் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளை (Oxidising States)க் கொடுக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. உண்மையும் இதுவே. +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளுக்கு உட்புறமுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் தனிச் சிறப்புப் பெறுகின்றன. இந்த +3 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை பாஸ்பரத்திலிருந்து சீராக முக்கியத்துவமடைந்து பிஸ்மத்தில் நன்ருக வெளிப்படுகிறது.

நான்காவது பத்தியில், இணைதிறனைக் குறிக்கும் எலக்ட்ரான்கள் ns^2, np^2 எனக் குறிக்கப்படுகின்றன. அதாவது +2, +4 ஆகிய இரண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் தனிமங்கள்

செயல்படலாம். +2 என்ற இணைதிறனைக் குறிக்கும் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைக்கு மந்தத் தன்மையுடைய *s* எலக்ட்ரான் ஜோடி தான் காரணம். கார்பன், சிலிக்கான் போன்ற தனிமங்களில் +2 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை நன்கு வெளிப்படுவதில்லை. ஆனால் டின், லெட் போன்ற தனிமங்களின் +2 இணைதிறன் இக் காரணத்தினால்தான் என நன்கு விளங்குகிறது.

மூன்றாவது பத்தியிலும். மந்தத் தன்மையுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடி அதன் தன்மைகளைக் காட்டுவது தெரிகிறது. +3, +1 என ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை இருக்கவேண்டும். அணு எண் குறைவாகவுள்ள போரானில் +3 இணைதிறனைத்தான் காண முடிகிறது. ஆனால் அணுஎண் கூடிக்கொண்டு போகும் பொழுது *Al*, *Ga*, *In*, *Tl* ஆகிய தனிமங்களில் +1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையும் தெளிவாகத் தெரிகிறது.

பெஜான் விதிகள் (Fajan's Rules)

எலக்ட்ரான் இணைதிறன் கொள்கையைப்பற்றி விவாதிக்கும்பொழுது, எலக்ட்ரான்களை உள்ளடக்கிய வேதிப்பிணைப்புகள் ஒன்று, அயனிப்பிணைப்பாக அல்லது சகப்பிணைப்பாக இருக்குமென முடிவுசெய்தோம். உண்மையில் இம்முடிவு பெரும்பான்மையான வேதிப்பிணைப்புகளுக்குப் பொருந்துவதில்லை. ஒரு சில சேர்மங்களுக்குத்தான் இம்முடிவு முற்றிலும் பொருந்துகிறது. எலக்ட்ரான்கவர் ஆற்றலில் (Electro negativity) மிகவும் வேறுபாடுள்ள இரு அணுக்கள் வேதிப்பிணைப்பில் ஈடுபடும்பொழுது அயனிப்பிணைப்பு உண்டாகும் என நம்பப்படுகிறது. ஆகவே எலக்ட்ரான்கவர் ஆற்றல் அநேகமாகச் சமமாயுள்ள அணுக்களில் சகப்பிணைப்பைத்தான் காண முடியும். ஆனால் பிணைப்பில் ஈடுபடும் அணுக்களின் எலக்ட்ரான்கவர் ஆற்றலில் உள்ள வேறுபாட்டுக்கேற்றவாறு இப்பிணைப்பிற்கு இருவித குணங்களும் அமைந்திருக்கின்றன. உண்மையில் எலக்ட்ரான்கவர் ஆற்றல் சீராக மாறும்பொழுது, அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு அயனிப்பிணைப்பின் தன்மைகளிலிருந்து சிறிது சிறிதாக, சகப்பிணைப்பின் தன்மைகளைப் பெறுகிறது.

மற்றும் சகப்பிணைப்பிலிருந்து, அயனிப்பிணைப்பிற்கு மாறுவது, அயனிகளின் உருமாற்றத்தையும், (Ion deformation) தளவிளைவையும் (Polarisation) பொருத்திருக்கின்றது. அயனிகள் ஒன்றை ஒன்று நெருங்கும்பொழுது நேர்அயனியின் எலக்ட்ரான் மண்டலத்தின்மேல் எதிர்அயனியின் ஈர்ப்புவிசை

யின் காரணமாகவும் அதே சமயத்தில் நேர்அயனியின் உட்கரு வின் மேல்தாக்கும் எதிர்ப்பு விசையின் காரணமாகவும், நேர் அயனி, உருமாற்றத்தையும் உருக்குலைவையும், தளவிளைவை யும் அடைகிறது. இம்முடிவைப் படத்தில் காணலாம்.

இயல்பான நிலை தளவிளைவடைந்த நிலை

இதேவகையில் எதிர்அயனியும் தளவிளைவடையும். ஆனால் எதிர்அயனியின் உருவம் சிறிதாக இருப்பதால், விளைவு தெளி வாகத் தெரியவில்லை. அயனியின் தளவிளைவின் முடிவான பலன் என்னவெனில், பிணைப்பில் ஈடுபடும் அயனிகள் எலக்ட் ரான்களை அதிக அளவில் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவதாகும். அதாவது சகப்பிணைப்புத் தன்மை அதிகமாகின்றது. ஃபெஜான் விதிகள் என்று சொல்லப்படும் பல காரணங்களினால் அயனி உருமாற்றமடைகிறது.

அவ்விதிகளாவன :

அதிசமகச் சகப்பிணைப்புக்குச் சாதகமாயிருக்கும் கார ணங்களாவன :

(1) **நேர்அயனி அல்லது எதிர்அயனி மிகுந்த மின்னேற்றத் தைப் பெற்றிருத்தல்** (Large Charge upon Cation (or) Anion)

அயனிகள் அதிகமான மின்னேற்றத்தைப் பெற்றிருப்பதால் அவைகளினிடையே அதிகமான ஈர்ப்புவிசை செயல்படுகிறது. ஆகையால் அவைகளினிடையே அதிகமான அளவு தளவிளை யும், சகப்பிணைப்பும் உண்டாகின்றன. இவ்வுண்மையை வெளிப்படுத்துவதற்கு சமவுருவுள்ள பல அயனிகள் பிணைந்த சேர்மங்களின் குணங்களை ஆராயவேண்டும். எனினும் கீழே கொடுத்திருக்கும் பட்டியலில் சேர்மங்களின் உருகுநிலையை சகப்பிணைப்பின் தன்மையை விளக்கும் அளவாக வைத்து காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

எதிர் அயனி	நீரற்ற குளோரைடுகளின் உருகுநிலை
Na^{+}	800°C
Ca^{++}	772°C
Mg^{++}	712°C
Al^{+++}	ஆவியாகிறது.

(2) எதிர்அயனி உருவில் சிறிதாயிருத்தல்

சிறு எதிர் அயனியில் நேர்மின்ஆற்றல் மிகவும் அடர்த்தியாகவுள்ளதால், உருவில் பெரிய எதிர்அயனியைவிட அதிகமாக உருவில் சிறிய எதிர்அயனி நேர்அயனியைத் தளவிளைவடையச் செய்யும். எதிர்அயனியின் மின்னேற்றம் போன்ற சில குணங்கள் சேர்மங்களில் மாருத தன்மையுள்ளவையானுல் அச்சேர்மங்கள் செயல்படும் முறையைச் சீர்தூக்கிப் பார்க்கலாம். இருப்பினும் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் எதிர்அயனியின் உருவம் பெருகும்பொழுது, சேர்மத்தின் உருகுநிலையும் பெருகுகிறது.

எதிர் அயனி	எதிர்அயனி ஆரம்	குளோரைடின் உருகுநிலை
Be^{++}	0·31	405°C
Mg^{++}	0·65	712°C
Ca^{++}	0·99	772°C
Sr^{++}	1·13	872°C
Ba^{++}	1 35	960°C

(3) உருவில் பெரிய நேர்அயனியாயிருத்தல்

உருவில் பெரிய நேர்அயனி, உருவில் சிறிய அயனியைவிட அதிக அளவில் தளவிளைவடையும். அதனுல் சகப்பிணைப்பு மேலெழுந்து நிற்கும். எதிர் அயனியின் மின்னேற்றத்தை மாறிலியாக அமைத்துப் பார்க்கும் பொழுது கீழே கொடுத்திருக்கும் அட்டவணையில் உருவில் பெரிய நேர் அயனியினுல் என்ன விளைகிறது எனத்தெரிகிறது.

சேர்மம்	நேர்அயனி ஆரம்	உருகுநிலை
CaF_2	1·36	1392
$CaCl_2$	1·81	772
$CaBr_2$	1·95	730
CaI_2	2·16	575

பொதுவாக மேலே கூறிய விதிகளெல்லாம் கூடியவரை பெரும்பான்மையான சேர்மங்களுக்குப் பொருந்தக் கூடியவை. அலோகங்கள் நிறைந்த தனிமங்களின் கூட்டத்தில், அணு எண் உயரும்பொழுது, சகப்பிணைப்பு ஏற்படும் வாய்ப்பும் அதிகரிக்கிறது. அதேபோல் உலோகங்கள் நிறைந்த தனிமங் களின் கூட்டத்தில், அணுஎண் உயரும்பொழுது, சகப்பிணைப்பு ஏற்படும் வாய்ப்பு மிகவும் குறைந்து காணப்படுகிறது.

4. ஜோல் தாம்சன் விளைவு

சீர்மை வாயுவிற்கும், மெய்யான வாயுவிற்கும் ஜோல் பெருக்கமும், ஜோல் தாம்சன் பெருக்கமும் (Joule Expansion and Joule Thomson Expansion for an Ideal Gas and a Real Gas)

ஜோல் என்பவர் செய்த சோதனைகளின்படி, ஒரு வாயு வெளிவேலையெதுவும் செய்யாமல் வெற்றிடத்தில் பருமப்பெருக்கம் செய்தால், அதன் வெப்பத்தில் குறை அல்லது நிறைவு எதுவும் நிகழ்வதில்லை. அழுத்த நிலையிலுள்ள காற்றுநிறைந்த செம்பு பாத்திரம் ஒன்று, முற்றிலும் காற்று வெளியேற்றப்பட்ட வெற்றிடமாயுள்ள செம்பு பாத்திரம் ஒன்று ஆக இரண்டு பாத்திரங்களையும் ஒரு குழாய் அடைப்பானைக் (Stop Cock) கொண்ட கண்ணாடிக்குழாய் வழியாக இணைக்கப்பட்டன. குழாய் அடைப்பானைத் திருகும்பொழுது காற்று முதல் பாத்திரத்திலிருந்து இரண்டாவது பாத்திரத்திற்குச் செல்லும்பொழுது, முதல் பாத்திரத்திலுள்ள காற்றின் வெப்பநிலை சிறிது தாழ்ந்தும், மற்றதில் உள்ள காற்றின் வெப்பநிலை சிறிது உயர்ந்தும் காணப்பட்டன. ஆகவே வெளிவேலையெதுவும் நடவாதநிலையில், வாயுவின் பருமன் பெருகும்பொழுது வெப்பமாற்றம் நிகழ்வதில்லை எனத்தோன்றுகிறது. ஆனால் ஜோல் அவர்களும், தாம்சன் அவர்களும் சேர்ந்து செய்த பல சோதனைகளின் பயனாக வேறுவிதமான முடிவைக் கண்டார்கள். அதாவது, வெளிவேலையெதுவும் நடவாத நிலையில் வாயு தாராளமாக பருமப்பெருக்கம் செய்யுமானால் அவ்வாயுவில் சிறிது வெப்பமாற்றம் நிகழ்கிறது. இவ்வெப்ப மாற்றத்தை ஜோல்தாம்ஸன் விளைவு என அழைப்பது வழக்கம். இவ்விளைவு மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு விசை மற்றும் அவைகளின் உருவளவு (Size) இவைகளைப் பொறுத்திருக்கும். ஒரு இலட்சிய வாயுவில் மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்புவிசை இருக்காது. மற்றும் அவைகளின் உருவளவு, வாயுவின் மொத்த பருமனளவில் அதாவது அம்மூலக்கூறுகள் ஓடி ஆடித்திரியும் மொத்த இடத்தில், சிறிய

பாகமே ஆகும். ஆகையால் ஜோல்தாம்சன் விளைவு பூஜ்ய மாகத்தான் இருக்கவேண்டும். இலட்சிய வாயு பருமப் பெருக்கமடையும்பொழுது வெளிவேலையெதுவும் செய்யவில்லை யெனின், வெப்பத்தை உட்கொள்ளுவது அல்லது வெளி விடுவது கிடையாது.

இரண்டாவது பாகத்தில் வெப்ப இயக்கஇயலில் கீழ்க் கண்ட முடிவு காட்டப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது,

$$Cv = \frac{\delta q}{dT} \text{ அல்லது } Cv = \left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_V$$

அதாவது பருமன் மாருநிலையில் வெப்பமேற்புத் திறன் = பரமன் மாருதநிலையில் வெப்ப நிலையைச் சார்ந்த உள்ளாற்றல் மாற்றமாகும். இதே வகையில் அழுத்தம் மாருத நிலையில் வெப்பமேற்புத் திறன் = அழுத்தம் மாருத நிலையில் வெப்ப நிலையைச் சார்ந்த என்பதால்பி மாற்றமாகும்.

$$C_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P$$

இலட்சிய வாயுவிற்கு dE என்பது வரையறுக்கப்பட்ட வகை அளவு (Exact Differential) ஆகையால், குறிப்பிட்ட எடையுள்ள இலட்சிய வாயுவிற்குக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு பொருந்தும்.

$$dE = \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T dV + \left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_V \cdot dT \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

அல்லது $dE = \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T dV + C_V . dT \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$

வெப்ப இயக்கஇயலின் முதல் விதிப்படி, $q = dE + w$, ஆகையால், கீழ்க்கண்டபடி மேலே கண்ட சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$q = \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T dV + C_V \cdot dT + w \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

இலட்சிய வாயுவிற்கு w என்னும் வெளிவேலை பூஜ்ய மானல் q என்னும் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தினளவும் பூஜ்யமாகும். ஆகையால் திட்டமான வெப்பநிலையில் dT-இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகையால் $\left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T dV = 0$. இலட்சிய வாயு

பருமப் பெருக்கமடையும் பொழுது dV-இன் மதிப்பு பூஜ்யமல்ல வாகையால் $\left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T = 0$ அதாவது திட்டமான வெப்பநிலை யில் இலட்சிய வாயுவின் ஆற்றல் அதன் பருமனைப் பொறுத்தது அல்ல எனத்தெரிகிறது. எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும் இக் கட்டுப்பாடு பொருந்துமாகையால், இதையே இலட்சிய வாயு வின் வரை விலக்கணமாகக் கூறுவது வழக்கம்.

ஜோல் தாம்சன் விளைவு (Joule Thomson Effect)

ஒன்ருகப் பிணைவுபடும் திரவமாக வாயுவை மாற்ற முடியு மாகையால், திரவத்திலும், வாயுவிலுமுள்ள மூலக்கூறுகள் ஒன்றை ஒன்று ஈர்க்கின்றன என்று தான் கொள்ளவேண்டும். இவ்வீர்ப்பின் காரணமாக வாயுவின் அழுத்தம் நாம் எதிர் பார்ப்பதைவிடக் குறைந்துவிடுகிறது. ஜோலும், தாம்சனும் சேர்ந்து செய்த சோதனைகள், மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு ஆற்றல் உள்ளது என்பதை நேரடியாக மெய்ப்பிக்கின்றன. ஒரு மரக்குழாயில் பட்டு அல்லது பருத்திப் பஞ்சை அடைத்து, அதன் வழியாக வாயுவைச் செலுத்தினுல், சாதாரண வெப்ப நிலைகளில், உள்ளே போவதற்கு முன்பிருந்ததைவிட வெப்ப நிலை குறைந்து வாயு வெளியேறுகிறது. மற்ற விஞ்ஞானிகள் வேறு பல நுண்துளைப் பொருள்களைப் (Porus Materials) பயன் படுத்தி செய்த சோதனைகளிலும் இதே முடிவு கிடைத்தது. இந்த முடிவுக்குப் பெயர் ஜோல் தாம்சன் விளைவு என்பதாகும். அநேகமாக எல்லா வாயுக்களுக்கும் சாதாரண வெப்பநிலையில், வெப்பக்குறைவு ஏற்படுகிறது. ஆனுல் ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் ஆகிய இருவாயுக்களிலும் வெப்பம் சிறிது உயருகிறது. ஆயினும் முதலில் குளிரவிட்டுப் பிறகு பருமப்பெருக்கம் செய்ய விட்டால் வெப்பம் குறைகிறது. இலட்சிய வாயுவில் உயர்ந்த அழுத்த நிலையிலிருந்து குறைந்த அழுத்த நிலைக்கு பருமப் பெருக்கம் நடக்கும்பொழுது வெளிவேலையெதுவும் நடக்க வில்லையாதலால், வெப்பக்குறைவு ஏற்பட்டதற்குக் காரணம், மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல்தான் எனத்தெரி கிறது. ஒரு மரப்பெட்டியில் பஞ்சு அல்லது பட்டு ஆகிய இரண்டிலொன்றை வைத்து அதன் வழியாக வாயுவைச் செலுத் தினுல், சாதாரண வெப்பநிலைகளில், வெளிவரும் வாயுவின் வெப்பநிலை, உட்புகும் வாயுவின் வெப்பநிலையைவிடச் சற்றுக் குறைந்திருக்கிறது. இம்முடிவிற்குப் பெயர் ஜோல்தாம்சன் விளைவு என்பதாகும். அநேகமாக எல்லா வாயுக்களிலும் சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் வெப்பக் குறைவு ஏற்படுகிறது.

ஆனால் ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களில் இவ்வகை நிகழ்ச்சிக்குப் பிறகு, சிறிது வெப்ப உயர்வு ஏற்படுகிறது. ஆயினும் இவ்விரு வாயுக்களிலும் கூட முதலில் நன்ருகக் குளிர விட்ட பிறகு சோதனை நடத்தினுல், இங்கும் வெப்பக்குறைவு தான் ஏற்படுகிறது. ஒரு சீர்மை வாயுவில் (Ideal Gas) இவ்வகையான மாற்றம் நிகழும்பொழுது, வெப்பமாற்றம் ஏற்படக் கூடாது. ஆகையால் வாயுவின் வெப்பநிலைக் குறைவிற்கு மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றலை எதிர்த்து நடக்கும் வேலையின் காரணம்தான் எனத்தெரிகிறது. ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களிலும் கூட மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு விசை உள்ளது. ஆனுல் வேறு பல காரணங்களினுல், இவ்விளைவு மறைக்கப்படுகிறது.

மேலே குறிப்பிட்ட நுண்துளைவாய் சோதனையில், (Porous Plug Experiment) நுண்துளைகள் நம்முடைய குரல்வளையைப் போல் செயல்படுவதால். சோதனை நடக்கும் பொழுது வாயுவின் அழுத்தம் இருபுறமும் அநேகமாகச் சமமாக அமைந்து விடுகிறது. வாயுவின் அழுத்தத்தை நுண்துளைகளின் வழி செல்லுமுன் P_1 எனவும், வெளிவந்தபின் P_2 எனவும் கொள்வோம். நுண்துளைப் பருமப் பெருக்கம் நிகழுமுன் ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன், V_1 எனவும், அழுத்தம் P_1 எனவும், வெப்பநிலை T_1 எனவும் கொண்டால் பருமப் பெருக்கம் நிகழ்ந்த பிறகு, பருமன் V_2 எனவும். அழுத்தம் P_2 எனவும் வெப்பநிலை T_2 எனவும் மாறுவதாகக் கொள்ளலாம்.

இம்மாற்றத்தினுல், வாயு செய்த வேலையின் அளவு $P_2V_2-P_1V_1$ ஆகும். இந்த மாற்றம் முழுமையும் வெப்ப மாருநிலையில் (Adiabatic) நிகழ்ந்ததால், வெப்பம் அமைப்பின் உட்செல்லவுமில்லை, வெளியாகவுமில்லை. ஆகையால் வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதிப்படி, வாயு செய்த வேலையின் அளவும், வாயுவின் உள் ஆற்றல் (Internal Energy) குறைவும் சமமாகிறது. நுண்துளை வழி செல்லுமுன், வாயுவின் உள் ஆற்றல் E_1 எனவும், வெளிவந்த பின் அதன் உள் ஆற்றல் E_2 எனவும் கொண்டால்,

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = E_1 - E_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$ எனும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. அதாவது, $E_1 + P_1V_2 = E_2 + P_2V_2 \ldots (5)$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. என்தால்பியின் மதிப்பு, இம்மாற்றத்தில் மாறுபடுவதில்லை. ஆகையால் $\triangle H = 0$ ஆகிறது. என்தால்பி என்பது ஒரு வரையறுக்கப்பட்ட குணமாகையால், அதன் மதிப்பு அமைப்பின் நிலையைப் பொறுத்திருக்கும். எடுத்

துக் காட்டாக அழுத்த நிலை, வெப்ப நிலை இவைகளைப் பொறுத்திருக்கும். ஆகவே dH என்பது முழுமையான வகையளவு (Complete Differential) ஆகிறது. அதாவது,

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial P}\right]_T dP + \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P dT \quad \text{.........(6)}$$ என்று எழுதலாம்.

ஜோல்தாம்ஸன் சோதனையில் H-இன் மதிப்பு மாருமலிருப்பதால் dH-இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. ஆகையால்

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H = -\left[\frac{\partial H}{\partial P}\right]_T \Big/ \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P \quad \text{.................(7)}$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இரண்டாவது புத்தகத்தில் பக்கம் 208, சமன்பாடு 22-இன் படி $\left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P = Cp$ எனத் தெரிகிறது. மற்றும் இரண்டாவது விதியின்படி,

$$\left[\frac{\partial H}{\partial P}\right]_T = V - T\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P \quad \text{.....................(8)}$$ என்ற

சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H = \frac{T\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P - V}{Cp} \quad \text{.............................(9)}$$

இங்கு $\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H$ என்ற அளவை, ஜோல் தாம்சன் குணகம் (Joule-Thomson Coefficient) எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். அழுத்தத்தில் சிறு மாற்றத்திற்கு இந்த அளவு மாருமலிருப்பதாகக் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\Delta T = \frac{T\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P - V}{Cp} \Delta P \quad \text{.............................(10)}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, ΔT என்பது வெப்ப நிலையில் உயர்வு, ΔP என்பது அழுத்தத்தில் மாற்றம் ஆகையால் ஜோல் தாம்சன் சோதனையின் முடிவை இச்சமன்பாடு விளக்குகிறது. அதாவது ஒரு வாயுவின் வெப்பநிலை மாற்றம், அழுத்தத்தின் மாற்றத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது.

இலட்சிய வாயுவிற்கு PV=RT என்ற சமன்பாடு பொருந்துமாகையால், $\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$............(11) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. ஆகவே, $T\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P - V = 0$..........................(12) என்றாகிறது. அதனால், ஒரு இலட்சிய வாயுவில், ஜோல் தாம்ஸன் விளைவு நிகழ்வதில்லை என்பது தெளிவாகிறது. ஆனால் மெய்யான வாயுக்களில் இவ்விளைவு நிகழும் என்பது தெளிவாகிறது.

ஜோல் தாம்ஸன் விளைவின் மதிப்பைக் கணக்கிடுதல் (Calculation of Joule Thomson Effect)

வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாட்டின் படி,

$$\left[P + \frac{a}{V^2}\right]\left[V - b\right] = RT \quad \text{..............................} (13)$$

அல்லது $PV = RT - \frac{a}{V} + b\,P + \frac{ab}{V^2}$ .... (14)

இங்கு a, b ஆகிய இரு மதிப்புகளும் சிறு எண்களாதலாலும் V-இன் மதிப்பு அதிகமாயிருப்பதாலும், $\frac{ab}{V^2}$-இன் மதிப்பை விட்டுவிடலாம். மற்றும் $V = \frac{RT}{P}$ ஆகையால் $PV = RT - \frac{aP}{RT} + b\,P$............(15) என்றாகிறது.

இச் சமன்பாட்டை P-ஆல் வகுத்தால்,

$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b$............(16) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இதை, அழுத்தத்தை மாறிலியாக வைத்து, வெப்ப நிலை மாற்றத்திற்கேற்ப வகைப்படுத்தினால், $\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}$ ....(17) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. மற்றும் 15-ஆவது சமன்பாட்டை மாற்றி எழுதினால் $RT = P\,(V - b) + \frac{aP}{RT}$............(18) என்றாகிறது. அதாவது $R/P = \frac{V-b}{T} + \frac{a}{RT^2}$............(19) என்றாகிறது.

17-ஆவது சமன்பாட்டின்படி $\frac{R}{P}$-இன் இம்மதிப்பைப் புகுத்தினால், $\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \frac{V}{T} - \frac{b}{T} + \frac{2a}{RT^2}$..................(20) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

அதாவது $T\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P - V = \frac{2a}{RT} - b$..................(21) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இம்முடிவை (10)-வது சமன்பாட்டில் புகுத்தினால், $\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\left(\frac{2a}{RT} - b\right)}{Cp}$..................(22) என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. a, மற்றும் b ஆகியவைகளின் மதிப்பையும், Cp-இன் மதிப்பையும் இச் சமன்பாட்டில் புகுத்தி $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ இன் மதிப்பை அளவிடலாம். இப்படிக் கிடைத்த முடிவிற்கும், சோதனைமூலம் கிடைத்த முடிவிற்கும் நல்ல ஒற்றுமைக் காணப் படுகிறது. மற்றும், 22-ஆவது சமன்பாட்டின்படி $\frac{2a}{RT}$ இன் மதிப்பு, b-இன் மதிப்பைவிட அதிகமாயிருக்கும் பொழுது, சமன்பாட்டின் வலதுபுறத் தொகை மிகை எண்ணுக (Positive Numbers) அமைகிறது. அதாவது உயர்ந்த அழுத்த நிலையிலி ருந்து குறைந்த அழுத்த நிலைக்கு வாயு பாய்த்து செல்லும் பொழுது, வெப்பநிலையில் குறைவு ஏற்படும். ஆனால் $\frac{2a}{RT}$ இன் மதிப்பும் bஇன் மதிப்பும் சமமாயிருந்தால், ΔTஇன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது, இந்த சூழ்நிலையிலுள்ள வெப்பநிலைக்கு எதிர் மாற்று (Inversion) வெப்பநிலை எனப்பெயர். மற்றும் $\frac{2a}{RT}$ இன் மதிப் bஇன் மதிப்பைவிட சிறிதாயிருப்பின் ஜோல்தாம்சன் விளைவினால் வெப்பநிலை உயரும். எதிர்மாற்று வெப்பநிலையில் $\frac{2a}{RT} = b$ அதாவது $T = \frac{2a}{Rb}$ என்றாகிறது. ஆகவே ஒரு வாயுவின் எதிர்மாற்று வெப்பநிலையை இச்சமன்பாட்டின் உதவிகொண்டு கணக்கிடலாம்.

வெப்ப வேதியல் (Thermo Chemistry)

முதல் புத்தகத்தில் 133-ஆம் பக்கத்தில் கரைசல் வெப்ப மும் நீர்த்தல் வெப்பமும் (Heat of Solution and Dilution) ஆகிய இரு அளவைகளுக்கும் வரையறைகள் எளிய முறையில்

கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இங்கு இவ்விரு அளவைகளுக்கும் விரிவான முறையில் விளக்கம் தரப்படுகிறது.

தொயைீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் :

ஒரு கரைபொருள் ஒரு கரைப்பானில் கரைந்து ஒரு கரைசல் உண்டாகும்பொழுது வெப்பம் வெளிப்படும் அல்லது உட்கொள்ளப்படும். ஒரு மோல் கரைபொருள் கரையும்பொழுது வெளிப்படும் அல்லது உட்கொள்ளப்படும் வெப்பம், கரைசலின் செறிவைப் (Concentration) பொறுத்து மாறுபடுகிறது. ஒரு மோல் கரைபொருள் கரைந்து ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள கரைசலைக் கொடுக்கும்பொழுது நிகழும் என்தால்பி மாற்றத்திற்குத் ''தொகையீட்டுக் கரைசல் வெம்பம்'' (Integral Heat of Solution) எனப்பெயர். பொதுவாக நீர்த்த கரைசல்களில் இது வெகுவாக மாருமலும் செறிவு அதிகப்படும்பொழுது அதன் மதிப்பு குறைந்தும் காணப்படுகிறது.

ஒரு மோல் கரைபொருள் எத்தனை மோல்கள் கரைப்பானில் கரைந்திருக்கிறது என்பதைத் தொகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பத்தைக் குறிக்கும்பொழுது காட்டுவது வழக்கம்.

உதாரணமாக,

$$HCl(g) + 200\ H_2O(l) \longrightarrow HCl(200)\ H_2O - 17{\cdot}74 \text{ கி. காலரிகள்.}$$

இங்கு தொகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் $\Delta H = -17{\cdot}74$ கி. காலரிகள். அதாவது ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு, 200 மோல் நீரில் கரையும்பொழுது 17·74 கி. காலரிகள் வெப்பம் வெளிப்படுகிறது. இதேபோல் மிகவும் நீர்த்த கரைசலில் அதாவது மேலும் கரைப்பானைச் சேர்க்கும் பொழுது எவ்வித மாற்றமும் நிகழாத நிலையில், தொகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பத்தைக் காட்டும் வெப்ப வேதியியல் சமன்பாடு பின்வருமாறு :

$$HCl(g) + aq \longrightarrow HCl(aq) - 17{\cdot}96 \text{ கி. கா.}$$

தொகையீட்டு நீர்த்தல் வெப்பம்

ஒரு மோல் கரைபொருளைக் கொண்ட கரைசல் ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவு நிலையிலிருந்து மற்றொரு குறிப்பிட்ட செறிவு நிலைக்கு மாறும்பொழுது நிகழும் என்தால்பி மாற்றத்திற்குப் பெயர் தொகையீட்டு நீர்த்தல் வெப்பம் (Integral Heat of Dilution) எனப்பெயர். ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு

200, மோல் நீரில் கரைந்திருக்கும் கரைசலோடு, மேலும் கரைப்பானைச் சேர்க்கும்பொழுது வெப்பமாற்றம் நிகழாத அளவுக்கு நீரைச் சேர்க்கும்பொழுது நிகழும் வெப்ப மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

$$HCl\,(200\ H_2O) + aq \longrightarrow HClaq - 0{\cdot}22 \text{ கி. காலரிகள்.}$$

வகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் (Differential Heat of Solution)

ஒரு மோல் கரைபொருளை, ஏராளமான பருமனளவுள்ள கரைசலில் கரைக்கும்பொழுது அக்கரைசலின் செறிவு மாறாமலிருக்கும்பொழுது நிகழும் என்தால்பி மாற்றத்திற்கு வகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் (Differential Heat of Solution) எனப்பெயர். மிகவும் நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசலில் வகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் அநேகமாக மாறாது. இச்சூழ்நிலையில் வகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பமும், தொகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பமும் அநேகமாக ஒத்திருக்கும். உயர் அளவு செறிவுள்ள கரைசல்களில், செறிவு மேலும் உயரும் பொழுது வகையீட்டுக் கரைசல் வெப்பம் பொதுவாகக் குறைகிறது.

வகையீட்டு நீர்த்தல் வெப்பம் (Differential Heat of Dilution)

ஒரு மோல் கரைப்பானை, குறிப்பிட்ட செறிவுள்ளதும் ஏராளமான பருமனளவுள்ளதுமான கரைசலோடு சேர்க்கும் பொழுது நிகழும் வெப்ப மாற்றத்திற்கு வகையீட்டு நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்பெயர்.

5. திரவங்களின் குறிப்பான பண்புகள்

(Characteristic properties of Liquids)

ஆவியாதலை யொட்டி எண்ட்ரோபி மாற்றம் டிரௌட்டன்விதி
(Entropy of Vapourisation) (Trouton's Rule)

ஒரு செயல் நிகழும்பொழுது ஏற்படும் எண்ட்ரோபி மாற்றத்தை ($\triangle s$ அளவை) Q/T எனக்குறிப்பிடுகிறோம். ஒரு மோல் எடையுள்ள ஒரு திரவத்தின் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் கலோரி அளவில் (Latent Heat of Vapourisation) L*e* எனவும், அதன் கொதிநிலை T*b* எனவும் கொண்டால், $\frac{Le}{Lb} \approx 23$ என ராம்சே டிரௌட்டன் ஆகியோர் கணக்கிட்டனர். $\frac{Le}{Tb}$-இன் அளவு, திரவங்கள் ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் ஆவியாக மாறும்பொழுது நிகழும் எண்ட்ரொபி மாற்றமாகும். எல்லா வகைத் திரவங்களுக்கும் ஏறத்தாழ இதன் அளவு 23 ஆக இருக்கிறது. இதை டிரௌட்டன்விதி எனக்கூறுவர். சில திரவங்களுக்கு L*e*, T*b*, L*e*/T*b* ஆகியவற்றின் அளவுகளைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம்.

பொருள்		L*e* Cals	T*b*	L*e*/T*b*
ஹீலியம்	...	22	4·2T	5 2
ஹைட்ரஜன்	...	216	20·4T	10·6
கார்பன் டை சல்பைட்	...	6,490	319	20·4
பென்ஸீன்	...	7,497	353	21·2
பொட்டாசியம் குளோரைடு	...	40,500	1690	24
நீர்	...	9,700	373	26

கொதிநிலை அதிகமின்றியும், மூலக்கூறுகளிடையே இணக்க மின்றியுமிருப்பின் Le/Tb இன் அளவு சுமார் 21 நீர், ஆல்கஹால் போன்ற திரவங்களில் மூலக்கூறுகளின் இணக்கமும், கொதி நிலை கூடுதலாகவும் இருப்பதால் இவை டிரொட்டன் விதிக்கு உட்படுவதில்லை. இவற்றிற்கு Le/Tb அளவு சற்று அதிக மாகவே இருக்கும். குறைந்த மூலக்கூறெடை எண்ணையும், தாழ்ந்த கொதிநிலையையும் கொண்ட திரவங்களுக்கு Le/Tb மிகக் குறைந்த மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும்.

ஹில்ட்பிராண்ட (Hildbrand) பல சோதனைகளை நிகழ்த்தி ஆவிநிலையில் மூலக்கூறுகளின் அடர்வு ஒத்திருப்பின் எல்லாத் திரவங்களுக்கும் Le/Tb அளவு ஏறத்தாழ ஒத்திருக்கும் எனக் குறிப்பிட்டார். நைட்ரஜன் போன்ற அலோகமுதல், ஸின்க் போன்ற உலோகங்கள் வரை, ஹில்ட்பிராண்டின் கருத்திற்குட் படுகின்றன. ஹீலியம் மாறுபடுகிறது. மேலும் மூலக்கூறு இணக்கத்துடன் விளங்கும் அமோனியா, நீர், மீத்தைல் ஆல்க்கஹால் போன்ற திரவங்களுக்கு ஆவியாதல் என்ட்ரோபி மிக அதிகமாகவுள்ளது. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஹைட் ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond) உள்ள திரவங்களிலும், நீண்ட சங்கிலித்தொடருள்ள மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட திரவங் களிலும் சீரான அமைப்புகளுடன் இருப்பதுடன் மூலக்கூறு களின் இயக்கத்திற்குத் தடையும் இருக்கும். ஆவிநிலையில் மூலக்கூறுகள் ஒழுங்கற்ற நிலையில் இயங்குவதால் இத்திரவங் களை ஆவியாக்கும்பொழுது என்ட்ரோபியின் அளவும் அதிகரிப்பது புலனாகும்.

உள்ளழுத்தமும் அதற்கு மூலக்கூறு வழிவிளக்கமும் (Internal Pressure and their Molecular Interpretation)

வாயுக்களில் மூலக்கூறுகள் அதிக இடைவெளியில் சஞ்சரிக்கும். ஆனால் திரவங்களில் மூலக்கூறுகள் அதிக நெருக்கமாக இருக்கும். திரவத்தில் அடுத்தடுத்து மூலக்கூறு களுக்கிடையேயுள்ள இடைவெளி, மூலக்கூறின் விட்டத்தின் அளவைக்காட்டிலும் சற்று அதிகமாக இருக்கும் மூலக்கூறு களின் ஈர்ப்பு விசை (Attractive force) அவற்றிற் கிடையேயுள்ள தூரத்தின் ஏழு அடுக்கிற்கு (7th power of the Inter Molecular Distance) எதிர் விகிதத்தில் இருப்பதால், தூரம் குறையும் பொழுது, ஈர்ப்பு விசை அதிகரிக்கும். மூலக் கூறுகளுக் கிடை யேயுள்ள தூரம் மிகக் குறைந்தால் மூலக் கூறுகள் ஒன்றை ஒன்று விலக்க முனையும்.

திரவ நிலையில் மூலக்கூறுகளுக்குள்ள இடைவெளி திடநிலையில் இருக்கும் இடைவெளியைக் காட்டிலும் சற்று அதிகமாக இருப்பதால் திரவங்களில் ஈர்ப்பு விசை, விலக்கு விசையைக் காட்டிலும் மிகுந்திருக்கும், எனினும், ஈர்ப்பு விசையும், விலக்கு விசையும் கொண்ட ஒரு சமநிலை இருப்பதாகக் கொண்டு, திரவங்களின் அக அழுத்தம் (Internal Pressure) ஏற்படுவதாகக் கருதலாம். மாருத வெப்ப நிலையில், கன அளவை அதிகரிக்கும் பொழுது ஏற்படும் உள் ஆற்றலின் மாற்றத்தை $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$ என்னும் தொடர் குறிக்கும். திரவத்தின் கனஅளவு அதிகரிக்கத் தேவையாகும் ஆற்றலை, உள் அழுத்தத்திற்கு எதிராக நடைபெறும் வேலையின் அளவை $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$ என்னும் தொடர் குறிப்பதாகக் கொள்ளலாம். உள் அழுத்தத்தை Pi எனக் குறிப்பிட்டால்

$$Pi\, dV = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{.................(1)}$$

$$\therefore \quad Pi = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad \text{.......................... (2)}$$

கன அளவில் மாற்றம் நிகழும் பொழுது உள் ஆற்றலில் நிகழும் மாற்றத்தைக்கொண்டு உள் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம் என சமன்பாடு இரண்டிலிருந்து அறிகிறோம்.

மீளும் தன்மையுடன் ஒரு திரவம் விரிவடைவதாகக் கொள்வோம் (Expansion Under Reversible Condition) இச் செயலில் உட்கொள்ளப்படும் வெப்பம் q எனக் கொண்டால் வெப்ப இயக்க இயலின்படி $q = dE + PdV$ மற்றும் $q = TdS$ எனவும் கூறலாம்.

ஆகையாய் $dE = TdS - PdV$

மாருவெப்ப நிலையில் கன அளவில் மாற்றம் ஏற்பட்டால்

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

வெப்ப இயக்க இயலின்படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ ஆகையால்}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \text{ என்றாகிறது.}$$

சீர்மை வாயுத்தன்மையுடன் பொருள் செயல் பட்டால் $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ ஆகவே, $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P$ என்றமுடிவு கிடைக்கிறது. புற அழுத்தத்தைக் காட்டிலும் (அதாவது வாயுமண்டல அழுத்தத்தைவிட) திரவத்திலுள்ள உள் அழுத்தம் மிகுந்திருப்பதால்,

$$Pi = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ எனக் குறிக்கலாம்.

மாருத கன அளவில் வெப்ப நிலையை மாற்றும் பொழுது அதிகரிக்கும் அழுத்தத்தைக் கொண்டு திரவங்களின் உள் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

உள் அழுத்தத்தைக் கணக்கிட மூன்று முறைகள் உள்ளன அவற்றில் ஒரு முறையை இங்கு குறிப்பிடுவோம்.

வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாடு வாயுக்களுக்கும், திரவங்களுக்கும் பொருந்தும்.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

கன அளவு மாருமலிருக்கும் பொழுது, வெம்பநிலையில் மாற்றம் நிகழ்வதாகக் கொண்டு இசசமன்பாட்டை வகைப்படுத்திஞல்,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

அல்லது $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V - b} = P + \frac{a}{V^2}$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

அதாவது $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)V$, உள் அழுத்தத்தைக் குறிப்பாகவும்

புற அழுத்தம் உள் அழுத்தத்துடன் ஒப்பிடும்பொழுது புறக் கணிக்கும் அளவுக்கு மிகவும் குறைந்திருப்பதாகவும் முன்பு பார்த்தோம். ஆகவே வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாட்டில், மூலக் கூறுகளுக்கிடையே அமையும் ஈர்ப்புவிசை அக அழுத்தத்தைக் குறிப்பதாகக் கொண்டு $Pi = \frac{a}{V^2}$ எனக் கூறலாம்.

உள் அழுத்தம் எந்த முறைப்படி கண்டுபிடிக்கப் பட்டாலும் ஒரே அளவாகத்தான் அமைந்திருக்கிறது, உள் அழுத்தம் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தும், புற அழுத்தத்தைப் பொறுத்தும் வேறுபடுகிறது.

இருகிய பாகுநிலையும், திரவபடிக நிலையும் (A Qualitative Description of the Vitreous State and Liquid Crystals)

சிலிக்கா அல்லது போரான் ஆக்சைடை சூடேற்றி திரவமாக்கிக் குளிர வைத்தால் படிகங்கள் உண்டாவதில்லை ஆனால் குளிரவைக்கும் பொழுது பாகுத் தன்மை அதிகரித்து இறுதியில் கண்ணாடி போன்று இறுகிவிடும். இந்த இரண்டு ஆக்சைடுடன், கார ஆக்சைடு, கார மண் ஆக்சைடு (oxides of alkali and alkaline earth metals) அல்லது லெட் ஆக்சைடைச் சேர்த்து சூடேற்றினால் கிடைக்கும் திரவத்தைக் குளிரவைக்கும் பொழுது கண்ணாடி உண்டாகும். இன்னும் மற்ற ஆக்சைடுகளிலிருந்தும் கண்ணாடி தயாரிக்கலாம். குளுக்கோஸ், கிளிசிரால் ஆகியவற்றின் திரவங்களையும் வேகமாகக் குளிரவைத்தால் கண்ணாடி போன்று இறுகிவிடும். இவ்விதம் உண்டாகும் கண்ணாடிகள் கடினமாகவும், அழுத்தத்தைத் தாங்கக் கூடியவைகளாகவும், உறுதியாகவும் இருப்பதால், திட நிலைப் பொருள்கள் போன்றே செயல்படுகின்றன, கண்ணாடிகளில் ஒளி ஊடுருவிச் செல்வதாலும், ஒளிசார்ந்த பண்புகளில் ஐசோடுரோபிக் தன்மையுடன் இருப்பதாலும் திரவங்கள் போன்றும் செயல்படுகின்றன. ஆகையால் கண்ணாடிகளை மிகக் குளிர்ந்த திரவங்கள் (Super cooled liquids) என அழைக்கிறோம். அவை இறுகலாக இருகக் காரணம் அவற்றின் மிக அதிகமான பாகுத் தன்மைதான் என்றும் கருதலாம். கண்ணாடியைச் சூடாக்கினால், மிருதுவாகி பாகுத்தன்மை குறைந்து எளிதில் உருண்டோடும் திரவமாக மாறும். படிகப் பொருட்களைச் சூடாக்கினால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் (உருகுநிலையில்) திரவமாகிவிடும். ஆனால் கண்ணாடிக்கு இவ்வகையில் குறிப்பிடும்படி உருகுநிலை கிடையாது, நீண்டகாலம் வைத்திருந்தால், குறிப்பாக உயர் வெப்பநிலையில், கண்ணாடியிலிருந்து படிகங்கள் உண்டாகிவிடும். அதன் இறுகல் தன்மையும் குறையும். இதை உதிர்தல் (Devitrification) என்பர். மிகைக் குளிர்ந்த திரவங்களிலிருந்து படிகம் தோன்றுவதுபோல், கண்ணாடியிலிருந்தும் படிகங்கள் தோன்றுவதால், கண்ணாடியை மிகக் குளிர்ந்த திரவம் எனக் கருதுகின்றனர். ஆகையால் படிக உருவுள்ள திட நிலைக்கும், திரவ நிலைக்கும் இடைப்பட்ட நிலையைக் கண்ணாடி குறிப்பிடுகிறது. ஒரு சிலர் கண்ணாடியைப் படிக உருவற்ற பொருளென்பர் (Amorphous Substance).

கண்ணாடியின் அமைப்பு

X கதிர்களைக்கொண்டு, கண்ணாடிப் பொருட்களை அதாவது இறுகிய பாகுநிலைப் பொருட்களை ஆராய்ந்தனர். திரவநிலைப்

பொருட்களில் நிகழ்வது போன்று இங்கும். மங்கலான புள்ளிகள் தோன்றுகின்றன. ஆகவே X கதிர்கள் ஓரளவு விளிம்பு வளைவடைகின்றன எனத்தெரிகிறது. இவ்வாறு பல பொருட்களின் படிகவடிவங்களையும், இறுகிய பாகுநிலைப் பொருட்களையும் ஆராய்ந்து பார்த்ததில் இவையாவும் அதாவது கண்ணாடிகள் யாவும் மிக நுண்ணிய படிகங்களாலானவை என முடிவு செய்யப்பட்டிருக்கிறது.

கண்ணாடி உண்டாகும் விதம்

கண்ணாடியைத் தயாரிக்கும் பொருட்களைச் சூடாக்கி, திரவநிலையில் வைத்துப் பிறகு, குளிரவைக்கும்பொழுது திரவ நிலையில் படிக அமைப்பு உண்டாக வாய்ப்பு இருக்கும். இவ் வாய்ப்பு உருகுநிலையை நெருங்கும்பொழுது அதிகமாயிருக்கும் இவ்வாறு, படிகம் உண்டாகும்பொழுது ஒரு ஆக்ஸிஜன் அணு இரண்டு சிலிக்கான் அணுக்களுடனோ அல்லது போரான் அணுக்களுடனோ நெருங்கி அல்லது இணைந்து இருக்கும். திரவத்தை வேகமாகக் குளிரவைத்தால் இவ்விணைப்பு எளிதில் கலைந்து, சீரான படிக அமைப்பை ஏற்படுத்த நேரம் இருக்காது மேலும் இவற்றின் திரவம் குளிரும்பொழுது, பாகுத்தன்மையும் அதிகரிப்பதால் சீரான அமைப்பு ஏற்பட வாய்ப்பு இருக்காது. ஆகவே ஒழுங்கற்ற தன்மையில் இவற்றின் அடிப்படைத் தொகுதி அமைந்து, திரவநிலையிலுள்ள அமைப்பே நிலை பெறும்.

ஹைட்ராக்சைடு தொகுதிகள் அதிகமாகவுள்ள கரிமச் சேர்மங்களில், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இருக்கும் திரவநிலையிலும் இப்பிணைப்பு ஓரளவு வலுவைப் பெற்றிருக்கும். திரவத்தைக் குளிரவைக்கும்பொழுது இப்பிணைப்பு எளிதில் விலகாததால், மூலக்கூறுகள் சீராக அமைந்து படிகம் ஏற்பட முடிவதில்லை. மேலும், பாகுத்தன்மை அதிகரிப்பதால், மூலக்கூறுகள் எளிதில் நகர்ந்து ஒழுங்கான இடத்தை வகிப்பதற்கும், வாய்ப்பு குறைந்துவிடும்.

திரவநிலைப் படிகங்கள் (Liquid Crystals)

படிகங்கள் பொதுவாக உறுதியானவை. ஆகையால் படிகங்கள் திடநிலைப் பொருட்கள் என்பர். எனினும் கொலஸ்டரால் பென்ஸொயேட் (Cholastarol Benzoate) போன்ற சில திடப்பொருட்களைச் சூடாக்கும்பொழுது தொடக்கத்தில் கலங்கலான திரவம் கிடைக்கும், பின்னர் வெப்பநிலை உயரும் பொழுது இத்திரவம் தெளிவாகத்தென்படும். திரவநிலையி

லுள்ள இச்சேர்மத்தைக் குளிர வைக்கும்பொழுது கலங்கல் ஏற்பட்டுப் பின்னர் திடநிலைப் படிகமாக மாறும். தெளிவான திரவத்திற்கும், திடநிலையிலுள்ள படிகத்திற்கும் இடைப்படும் கலங்கலான திரவத்தை முனைவுகொள் ஒளியில் (Polarized Light) சோதித்துப்பார்த்தால் திடநிலையிலுள்ள படிகங்களைப் போன்று ஒளியைச் சிதறச் செய்வதை அறியலாம். திசை யொவ்வாப் பண்பியல் (Amisotropic) படிகங்களைப் போன்று இத்திரவமும் இரண்டுவித ஒளிவிலகல் எண்களைக் கொடுக்கிறது. இவ்வாறு சிறப்புப் பண்புடைய திரவங்களைத் திரவப் படிகங்கள் எனக்கூறுகிறார்கள். எனினும் இது படிகங்களி னின்று பல பண்புகளில் வேறுபடுகின்றது. இதை வடிதாளில் வடிகட்டும்பொழுது, திடப்பொருள் எதையும் பிரிக்கமுடிவ தில்லை. இதற்குப் புறப்பரப்பு இழுவிசை (Surface Tension) இருப்பதுடன் இது எளிதில் பாய்ந்து உருண்டோடிச் செல்லக் கூடியது. திடநிலைப் பொருளைச் சூடாக்கும்பொழுது கலங்க லான திரவம் ஏற்படும் வெப்பநிலையை, நிலைமாறு வெப்பநிலை (Transition Temperature) என்றும், தெளிவான திரவமேற்படும் வெப்பநிலையை, உருகுநிலை (Melting Point) என அழைப்பது வழக்கம்.

(Para Azoxyanisole, Para Azoxy Phenetole) பாரா அஸாக்ஸி அனிசோல், பாரா அஸாக்ஸி ஃபெனிட்டோல் போன்ற சேர்மங் களைச் சூடேற்றினால் திரவப்படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

திரவநிலைப் படிகங்கள் யாவும் நீண்ட சங்கிலித்தொடர் அமைப்பையுடையவை. இவைகளின் மூலக்கூறுகளில் ஒரு முனையில் —OR, —COOR போன்ற தொகுதிகள் இருக்கும் மூலக்கூறின் நடுப்பகுதியில் —C=N—, $-N=\underset{\downarrow \atop O}{N}-$ போன்ற இணைப்புகள் காணப்படும். இவற்றில் பென்ஸீன் வளையம் இருப்பின் பாரா (Para) சேர்மங்களில்தான் திரவப்படிவங்களைக் காணலாம். ஆர்த்தோ அல்லது மெட்டா (Ortho or meta) சேர்மங்களில் திரவப்படிகத்தன்மை தென்படுவதில்லை, சோப்பு போன்ற செமெட்டிக் (Semetic) வகையும், திரிபோன்ற நிமெட்டிக் (Nemetic) வகையும் திரவப்படிகங்களில் உண்டு.

ஸ்மெக்டிக் வகை :

ஒரு குறிப்பிட்ட தளம் தவிர்த்த மற்ற தளங்களில் திரவம் உருண்டோடுவதில்லை. திரவத்தைத் தொட்டுப்பார்த்தால் படிகங்கள் மெதுவாக நழுவிச் செல்வதை உணரமுடியும்.

இதன் ஓரங்களில் வரிவரியான தோற்றத்தை உருப்பெருக்கியால் காணலாம். மேலும், இவை X கதிர்களை ஒரு குறிப்பிட்ட தளத்தில் மட்டும் விளிம்பில் வளையச்செய்வதால் (Diffraction), மூலக்கூறுகள் ஒரு தளத்தில்தான் சீராக அடுக்காக அமைந்துள்ளன. காந்தப்புலனால் இத்திரவப்படிகத்தின் அமைப்பு மாறுவதில்லை. ஸ்மெக்டிக் வகையைச் சேர்ந்தவற்றின் பொருள்கள் சில கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

	நிலைமாறு வெப்பநிலை	உருகு நிலை
(Ethyl P. azoxy benzoate) ஈத்தைல் பாரா அஸாக்ஸி பென்ஸொரயேட்	114°C	121°C
(Ethyl P. azoxy crinamate) ஈத்தைல் பாரா அஸாக்ஸி சின்னமேட்	140°C	249°C
(Ammonium Oleate) அமோனியம் ஒலியேட்	94°C	175°C

நிமெட்டிக் வகை (Nematic) :

இவற்றில் பாகுத்தன்மை குறைந்திருப்பதால் இவை எளிதில் உருண்டோடும். முனைவுகொள் ஒளியில் இவற்றை நோக்கினால், திரி, திரி யாகத்தான் தென்படும். ஒளி சார்ந்த பண்புகள் ஒரு குறிப்பிட்ட அச்சில்தான் அமைகிறது. காந்தப் புலனைச் செலுத்தும்பொழுது, காந்தப்புலனுக்குத் தக்கவாறு மூலக்கூறு அமையும். காந்தப்புலன் செல்லும் கோட்டில் நோக்கினால் திரவத்தில் கலங்கல் தென்படும். ஸ்மெக்டிக் வகையில் மூலக்கூறுகள் அடுக்கடுக்காக அமைந்திருக்கும். ஆனால் நிமெட்டிக் வகையில் இவ்வாறு இருப்பதில்லை. இவ்வகையைச் சார்ந்த சில பொருள்கள் கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

	நிலைமாறு வெப்பநிலை	உருகு நிலை
P. அசாக்ஸி அனிசோல்	116°C	135°C
P. அசாக்ஸி ஃபெனிட்டோல்	137°C	167°C

சில பொருள்களில் ஸ்மெக்டிக் தன்மையும், நிமெட்டிக் தன்மையும் காணப்படுகின்றன. (Ethyl, Anisyl, P, Ammonium cinnamate) ஈத்தைல், அனிசைல, P. அமோனிய சின்னமேட் சேர்மம் திடநிலை $\underset{83°C}{\rightleftarrows}$ ஸ்மெக்டிக் நிலை I $\underset{91°C}{\rightleftarrows}$ ஸ்மெக்டிக் நிலை II $\underset{118°C}{\rightleftarrows}$ நிமெட்டிக்நிலை $\underset{139°C}{\rightleftarrows}$ திரவம்.

திரவப்படிகம் சார்ந்த கோட்பாடுகள் (Theories of Liquid Crystals)

போஸ் அவர்கள் திரவப்படிகங்களை ஆராய்ந்து, 'ஸ்வாம்' (Swarm) கோட்பாட்டை வெளியிட்டார், Swarm என்றால் நெருக்கமான கூட்டம் எனக்கொள்ளவேண்டும். திரவப் படிகத்தன்மையுள்ள பொருட்களில், நீண்ட சங்கிலித் தொடருள்ள மூலக்கூறுகள் இருப்பதால், மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக் கொன்று இணையாக (Parallel) அமைந்து, பல தொகுதிகளாகக் காணப்படும். ஒரு திரவத்தில் இவ்வாறு பல தொகுதிகள் காணப்படும். இத்தொகுதிகள் ஒன்றுக்கொன்று சீர்மையற்று காணப்படும். ஒரு படிகத்தைப் பொடிசெய்து வைத்திருப்பது போன்று திரவப்படிகம் உள்ளது எனக்கூறலாம். பொடி செய்யப்பட்ட நுண்ணிய துகளில் மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்கள் ஒழுங்காக அமைந்திருக்கும். ஆனால், நுண்ணிய துகள்கள் சீராக அமைவதில்லை.

திரவம் மங்கலாகத் தோன்றக்காரணம், ஸவாம் ஒளியைச் சிதறஅடிக்கச் செய்வதேயாகும். வெப்பநிலையை உயர்த்தும் பொழுது, மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் அதிகமாக, ஸவாம் உருவம் குறைவதால் ஒளியை அதிகமாகச் சிதறடிக்க முடியாது. இறுதியில் உருகுநிலையை அடையும்பொழுது தெளிவாகத்தென்படும். ஸ்மெக்டிக் வகையில் மூலக்கூறுகள் அடுக்கடுக்காக அமைந்திருக்கும். இவ்வடுக்குகள் ஒன்றின்மேல் ஒன்றாக அமையும். ஒவ்வொரு அடுக்கிலும் மூலக்கூறுகள் செங்குத்தாகவும் ஒன்றுக்கொன்று இணையாகவும் இருக்கும். ஆனால் மூலக்கூறுகளுக்குள்ள இடைவெளி சீராக இருப்பதில்லை. மூலக்கூறுகளின் நுனிப்பகுதியில் மின்கவர் தன்மையுள்ள தொகுதிகள் இருக்கும்.

நிமெட்டிக் தன்மையுள்ள திரவப்படிகத்திலும், மூலக்கூறுகள் அமைந்திருக்கும். ஆனால் அடுக்கடுக்காக இருப்பதில்லை. ஆகவே மூலக்கூறுகள் நீளவசத்தில் நகரமுடியும். இவற்றின் மூலக்கூறுகளின் நுனியிலும், மத்தியிலும் குறைந்த மின்கவர் தன்மையுள்ள தொகுதிகள் இருக்கும். ஆகவே ஒரு மூலக் கூறின் நுனிப்பகுதி மற்றொரு மூலக்கூறின் மத்திய பகுதியைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்க வாய்ப்பு ஏற்படும். ஆகையால் மூலக் கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக அமைந்து அடுக்கடுக்காக இருக்கமுடியாது.

6. திட நிலை

(The Solid State)

அணுக்களும், மூலக்கூறுகளும் ஒன்றுக்கொன்று வலிமை யாக பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால், திடப்பொருள்களுக்கு நிலை யான உருவமும், விறைப்பும், அழுத்தமான தன்மைகளும் உள்ளன. பிணைக்கும் விசை பலதரப்பட்டிருப்பதால், திடப் பொருள்களின் தன்மைகளும் மாறுபடுகின்றன. அணுக்களின் ஒழுங்கான அடுக்குகள் திரும்பத் திரும்ப அமையும் வகையில் படிகங்களின் அமைப்புக்கள் அமைந்திருக்கின்றன. கண்ணாடி மற்றும் பிட்ச் (Pitch) ஆகிய பொருட்கள் படிக உருவமற்ற (amorphous) திடப் பொருள்களாகக் கருதப்படுகின்றன. இவை களின் உருவ அமைப்பில் விறைப்புத் தன்மையில்லை. அதாவது அவைகளுக்குப் படிகஉருவங்கள் இல்லை ஆனாலும் அவைகளும் திடப் பொருள்களே.

படிகங்களின் குணங்கள் (Properties of Crystals)

படிகங்களில் கன சதுர வடிவுள்ளவைகளுக்கும், படிக உருவமற்ற திடப் பொருட்களுக்கும், எல்லாத் திசைகளிலும் ஒரே மாதிரியான பண்புகள் அமைந்திருக்கும். இவ்வகைத் திடப் பொருட்களை (Isotropic) திசையொப்பு பண்பியல் படிகங்கள் எனக் கூறலாம். ஆனால் ஒவ்வொரு திசையிலும் ஒவ்வொரு பண்பைக் கொண்ட திடப் பொருட்களுக்கு (aniso-tropic) திசையொவ்வாப் பண்பியல் படிகங்கள் எனப் பெயர். இவ்வகைப் படிகங்களின் வழியே ஒளிக்கதிர்கள் ஊடுருவும் பொழுது வெவ்வேறு வழியாக இரண்டு பிரிவுகளாகச் செல்கின் றன. இவ்விரண்டு பிரிவுகளின் திசை வேகங்கள் மாறுபட்டிருப் பதால் இதை (double refraction) அல்லது இரட்டை ஒளிவிலகல் எனக் கூறுவது வழக்கம், படிகங்களின் பருமனும், அமைப்பும் அவைகள் கரைசல்களிலிருந்து பிரிந்து குறிப்பிட்ட உருவ அமைப்பைப் பெறும் வேகத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது. இருப்

பினும் படிக முகங்களின் இடையே உள்ள கோணங்கள் (Inter facial angles) மாறுவதில்லை. ஆகையால் ஒரு படிகத்தின் சிறப்பியல்பை அதன் படிக முக்கோணத்தைக் கொண்டு நிர்ணயிக்கலாம். இம்முடிவு (Law of constancy of Interfacial angles) நிலையான படிக முக கோணங்கள் விதி எனப்படுகிறது.

இரண்டாவதாக, ஒரு பொருளின் படிவங்கள் ஒரே வகையான சீர்மைப் பண்புகளைப் (symmetry) பெற்றிருக்கின்றன. இவ்விதியின் பெயர் (Law of Symmetry) சீர்மைப் பண்பு விதியாகும். மூன்று வகையான சீர்மைப் பண்பு விதிகளை, படிகங்களை ஆராயும் பொழுது காணலாம்.

அவையாவன :

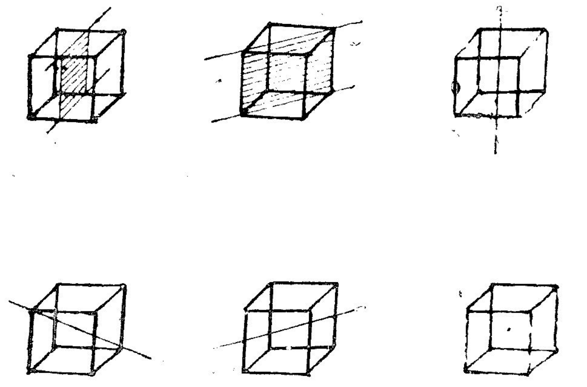
(i) சீர்மைத் தளம் (plane of symmetry)

(ii) சீர்மை அச்சு (axis of symmetry)

(iii) சீர்மை மையம் (centre of symmetry)

மேலே சொன்ன சீர்மைத்தளம், அச்சு மையம் ஆகியவைகளை விளக்குவதற்கு ஒரு கன சதுர வடிவப் படிகத்தை (cubic crystal) எடுத்துக் கொள்வோம். ஒரு படிகத்தை இரண்டாக வெட்டிப் பிரித்தால் இரண்டு தளங்கள் உண்டாகின்றன. இப்பொருள்களின் இரு பகுதிகளும் சமமான பகுதிகளாயிருப்பின் அதாவது அவைகள் பொருள்–ஆடி உருவங்களாக (object mirror image) அமைந்திருப்பின் அத்தளங்களைச் சீர்மைத் தளம் எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். அடுத்து சீர்மை அச்சு என்பது படிகத்தின் மையத்தின் வழியாகச் செல்லும் கோடாகும். இந்தக் கோட்டை நிலையாக வைத்துப் படிகத்தைச் சுற்றினுல் ஒத்த முகங்கள் அல்லது விளிம்புகள் பலமுறை காணப்படுமானுல் அக் கோட்டிற்கு சீர்மைஅச்சு எனப்பெயர். ஒரு முழுச்சுற்றுக்குள் இரண்டு தடவை முகங்கள் அல்லது விளிம்புகள் காணப்பட்டால் அக் கோட்டிற்கு (diad) இரட்டைச் சீர்மை அச்சு என்றும், மூன்று தடவை தென்பட்டால் (triad) மும்மைச் சீர்மை அச்சு என்றும், நான்கு தடவைகள் தென்பட்டால் (tetrad) நூற் சீர்மை அச்சு எனவும் சொல்லுவது வழக்கம். மூன்ருவதாக படிகத்தின் மத்திக்கு படிக மையம் எனப்பெயர். இப்படிக மையம் ஒரு புள்ளியாகும். நாம் எடுத்துக் கொண்ட கன சதுர படிகத்திற்குள்ள மொத்த சீர்மை உருவங்களைக் (elements of symmetry) கணக்கிடுவோம்.

படத்தில் (1) இல் காட்டி இருப்பது சதுர சீர்மைத்தளம் (Square plane of symmetry). இம்மாதிரி மூன்று சீர்மைத்தளங்களைப் படத்தில் வரைந்து காட்டலாம். படத்தில் இரண்டாவ



படம் 13.

கன சதுரத்தின் சீர்மை உருவங்கள்

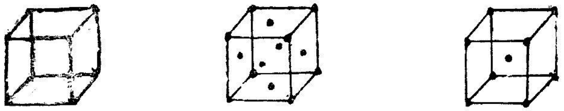
தாகக் காட்டி இருப்பது மூலை விட்டச் சீர்மைத்தளம். (Diagonal plane of symmetry). இம்மாதிரி ஆறு சீர்மைத் தளங்களை வரைந்து காட்டலாம். மூன்ருவதாக உள்ள படத்தில் காட்டி இருப்பது, நான்கு சீர்மைகளைக் கொண்ட (Four fold symmetry) சீர்மை அச்சுக் கோடு. இம்மாதிரி மூன்று சீர்மை அச்சுக்கள் உள்ளன. நான்காவது காட்டி இருப்பது மூன்று சீர்மைகளைக். (three fold symmetry) கொடுக்கும் சீர்மை அச்சாகும். இம்மாதிரி நான்கு சீர்மை அச்சுக்கள் உள்ளன. ஐந்தாவதாக இரண்டு சீர்மைகளைக் (two fold symmetry) கொடுக்கும் சீர்மை அச்சுக் கோடு காட்டப்பட்டு இருக்கிறது. இதைப்போல் ஆறு கோடுகளைக் காட்டலாம். கடைசியாக ஆருவது படத்தில் காட்டியிருக்கும் புள்ளி, சீர்மை மையமாகும் (Centre of symmetry). இம்மாதிரி ஒரு சீர்மை மையம்தான் உண்டு. ஆக மொத்தம் கன சதுர படிக வடிவத்திற்கு மொத்தம் $3+6+3+4+6+1 = 23$ சீர்மை உருவங்கள் உள்ளன. சோடியம் குளோரைடு உப்பின் படிகம், கன சதுர வடிவம் கொண்டதாகையால் இப்படிகத்திற்கு 23 சீர்மை உருவங்கள் உள்ளன.

புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு (Space Lattices)

புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு என்பது, படிகத்தில் உள்ள அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் எவ்வகையில் ஒன்றுக்கொன்று பிணைந்து புற அமைப்பைக் கொடுக்கின்றன என்று அறிய உதவும். நாம் முன்னால் பார்த்த சோடியம் குளோரைடு கனசதுர படிக வடிவம் கொண்டதாகும். சோடியம் அயனிகளைப் புள்ளிகளாக நினைத்துப் பார்த்தால் அவை சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண அமைப்பாகத் தோற்றம் அளிக்கின்றன. அதே விதமாக குளோரின் அயனிகளைப் புள்ளிகளாக நினைத்துப் பார்த்தால் அவையும் சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண அமைப்பாகத் தோற்றமளிக்கின்றன. ஆகவே சோடியம் குளோரைடு படிகத்தை முழுமையாகப் பார்க்கும்பொழுது இவ்விரு சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண அமைப்புகளும் ஒன்றுக்கொன்று பின்னிக்கொண்டு, சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு எனக் காட்சியளிக்கின்றன. இங்கு சோடியம் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பும் குளோரின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பும் ஒரே மாதிரியானவை. ஆனால் கால்சியம் கார்பனேட் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பில் ஒவ்வொரு கால்ஸிய அணுவைச் சுற்றிலும் ஒரே மாதிரியாக, கார்பன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் இதர கால்ஸிய அணுக்கள் அமைந்து இருக்கின்றன. ஆகவே எந்தப் படிகத்தை எடுத்துக் கொண்டாலும் அதன் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பின் மிக முக்கியமான பண்பு அப் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பில் உள்ள ஒவ்வொரு புள்ளியும் பிற புள்ளிகளால் ஒரே மாதிரியாகச் சூழப்பட்டு இருக்கின்றன, என்பதாகும். ஒவ்வொரு அடிப்படைக் கூட்டு அமைப்பும், ஒவ்வொரு அலகுக் கூடு (Unit cell) எனப்படும். பல அலகுக் கூடுகள் ஒன்று சேர்ந்து நாம் பார்க்கும் படிக வடிவத்தின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பாகக் காட்சி அளிக்கின்றன. பிரவே (Bravais) என்னும் விஞ்ஞானி பலவகையான படிகங்களின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்புகளை ஆராய்ந்து, மொத்தம் பதினான்கு வகையில்தான் படிகங்களின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்புக்கள் இருக்கமுடியும் என்று வெளியிட்டார். நாம் முன்னால் பார்த்த கனசதுர படிகத்தை ஆராயும்பொழுது அது மூன்று வகையான புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பைக் கொடுக்க முடியுமெனத் தெரிகிறது.

ஒன்றாவது படத்தில் எளிய கன சதுரம் (Simple cube) காட்டப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது படம் முகப்பு மைய கனசதுரம் (Face centred cube) மூன்றாவது படம் பொருள் மைய கனசதுரம் (Body centred cube). முதல் படத்தில் அதாவது

எளிய கனசதுர அமைப்பில் அலகு கனசதுரத்தில் மொத்தம் எட்டு புள்ளிகளும், முகப்பு மைய கனசதுர அமைப்பின் அலகு



படம் 14.

கனசதுரக் கூடுகள்

கனசதுரத்தில் பதினான்கு புள்ளிகளும், பொருள் மைய கனசதுர அமைப்பின் அலகு கனசதுரத்தில் மொத்தம் ஒன்பது புள்ளிகளும் உள்ளன.

படிக முறைகள் (Crystal Systems)

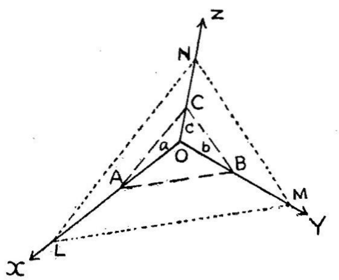
மொத்தமுள்ள பதினான்கு பிரவே புறவெளிக் கூட்டு அமைப்புகளை, ஏழு படிக முறைகளாகப் பிரிக்கலாமெனக் கண்டிருக்கிறார்கள். இவ்வேழு முறைகளையும் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம். படிகத்தின் மூன்று ஆயங்களுக் கிடையே உள்ள கோணங்களை α, β, γ எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. படிகத் திறனுடைய அடிப்படை அலகுக் கூட்டின் ஒவ்வொரு முகப்பிற்கும் ஆயங்களுக்குமிடையேயுள்ள தூரத்தை a, b, c எனவும் குறிக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

படிகத் தொகுதிகளின் இயல்புகள்

படிக முறை	அலகு படிக அளவைகள்	குறைந்த பட்ச சீர்மை	மாதிரிகள்
கன சதுரம் (Cubic)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	NaCl, வைரம்
நாற்கோண படிகம் (Tetrogonal)	$\alpha = \beta = \nu = 90$ $a = b \neq c$	ஒரு நாற் சீர்மை அச்சு	SnO_2, TiO_2
சாய் சதுரம் (Rhombic)	$\alpha = \beta = \nu = 90$ $a \neq b \neq c$	ஒரு இரட்டைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	$PbCO_3$, KNO_3 $BaSo_4$
ஒரு சரிவு அச்சு (Monoclinic)	$\alpha = \nu = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சு	$CaSO_4$ $2H_2O$ மாஞேகிளினிக்-S
முச்சரிவு (Triclinic)	$\alpha \neq \beta \neq \nu \neq 90$ $a \neq b \neq c$	சீர்மையற்றது	$CuSO_4$ $5H_2O$ $K_3Cr_2O_7$
ஆறு பட்டைப் படிகம் (Hexagonal)	$\alpha = \beta = 90$, $\nu = 20$ $a = b \neq c$	ஒரு ஆறு சீர்மை அச்சு	SiO_2, HgS
ராம்போ ஹைட்ரல் (Trigonal)	$\alpha = \beta = \nu \neq 90^\circ$ $a = b = c$	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சு	$CaCO_3$ $NaNO_3$

படிகவியலின் மூன்றாவது விதி, குறிகாட்டிகள் விகித விதி, மில்லர் குறிகாட்டிகளும் கூட்டு அமைத்துத் தளங்களும் (Law of rational indices) (Miller Indices and Lattice planes)

கூட்டு அமைப்புத் தளங்களை எளிய முறையில் குறிப்பிடுவதற்கு மில்லர் என்னும் விஞ்ஞானி ஒரு வழியைக் கையாண்டார். இப்பொழுது இம்முறையை ஆராய்வோம்.

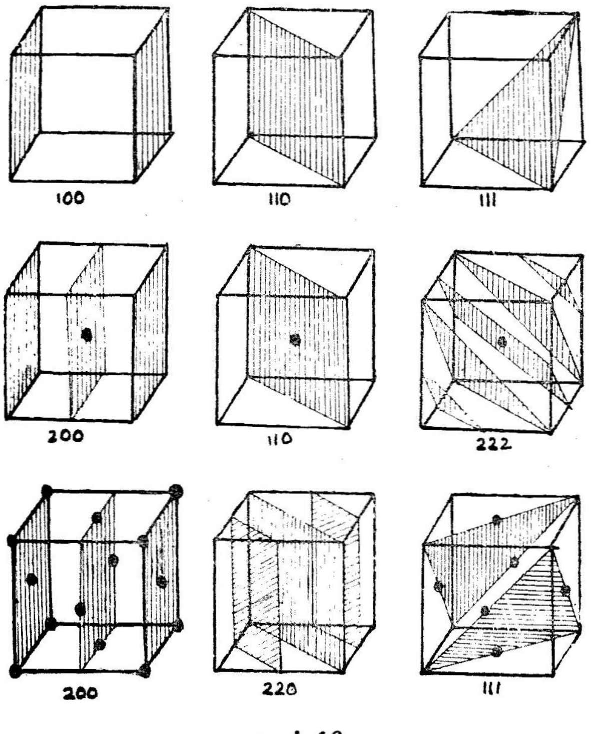


படம் 15.

மில்லர் குறிகாட்டிகளின் வழியாக கூட்டு அமைப்புத் தளங்களைக் காணல்

படத்தில் OX, OY, OZ ஆகிய மூன்று கோடுகளும் ஒன்றுக்கொன்று 90° கோணத்தில் அமைந்த மூன்று ஆயங்களாகும். ஒரு சிறு அலகுக் கூட்டை எடுத்துக்கொள்வோம். அவ்வலகுக் கூட்டின் தளம் ABC எனக் கொண்டால் அதாவது (Unit Plane) அலகு தளம் எனக் கொண்டால், a, b, c என்ற மூன்று இடைவெளிகளும் (Unit intercepts) அலகுக் கூட்டின் முகங்களின் நீளங்களாகும். அதேபோல LMN என்பது ஒரு கூட்டு அமைப்பின் தளம் எனக்கொண்டால் OL, OM, ON ஆகியவைகள் LMN தளத்தின் முகங்களின் நீளங்களாகும். படத்தில் காட்டியபடி $OL=2a$, $OM=2b$, $ON=3c$ ஆகின்றன. ஆகவே $\frac{a}{OL} : \frac{b}{OM} : \frac{c}{ON} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ ஆகும். இப்பின்னங்களை முழு எண்களாக மாற்றினால் 3 : 3 : 2 என்ற விகிதம் கிடைக்கிறது. இந்த விகிதத்திற்குத்தான் மில்லர் குறிகாட்டிகள் (Miller's Indices) எனப்பெயர். LMN தளத்தை 332 தளம் எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். ஆகவே ஒரு படிகத்தின் கூட்டு அமைப்புத் தளத்தை எளிய முறையில் குறிகாட்டி எண்களால் அடை

யாளம் காண வகை செய்யும் விதிக்குத்தான் (Law of rational indices) குறிகாட்டி விதி எனப்பெயர். இக்குறி காட்டி எண்கள் அல்லது மில்லர் குறிகாட்டிகள் என்பன அவை குறிக்கும் கூட்டு அமைப்புத் தளத்திற்கும் ஆயத்திற்கும் உள்ள இடை வெளி தூரத்திற்கு எதிர் விகித சமமாக இருப்பது தெரிகிறது. மற்றும் ABC தளத்தின் மில்லர் குறிகாட்டிகள் 1 : 1 : 1 ஆகும்.



படம் 16.

கனசதுரக் கூட்டின் முக்கிய தளங்கள்

ஏனெனில் ABC தளத்திலிருந்து ஆயத்திற்குள்ள தூரம் $a : b : c$ என்ற விகிதத்தில் உள்ளதால் இவ்வெண்களைக் கொண்டே வகுத்தால் 1 : 1 : 1 தான் கிடைக்கும். ஒரு தளம், இரண்டு

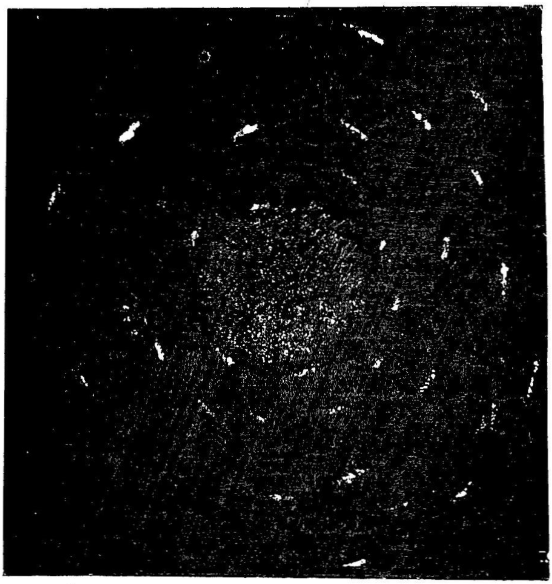
ஆயங்களைத் தொடுவதாகவும், மூன்ருவது ஆயத்திற்கு இணையாகவும் (Parallel) இருப்பதாக எடுத்துக்கொண்டால் முதலிரண்டும் மில்லர் குறிகாட்டிகளும், அத்தளத்திற்கும் ஆயத்திற்கும் உள்ள இடைவெளியைப் பொருத்தும். ஆனுல் மூன்ருவது குறிகாட்டி பூஜ்யமாகவும் அமைகிறது. ஏனெனில் மூன்ருவது ஆயத்தை முடிவில்லாத தொலைதூரத்தில் தொடுவதாகக் கொண்டால் $\frac{1}{\alpha} = 0$ ஆகிறது. அதேபோல் ஒரு தளம் இரண்டு ஆயங்களுக்கு இணையாகச் சென்ருல் மில்லர் குறிகள் இரண்டு பூஜ்யங்களாகும். இவ்வகையில் மூன்று வகைக் கன சதுரக் கூட்டு அமைப்புக்களையும் அவைகளில் பலவகையான தளங்களின் மில்லர் குறிகாட்டிகளையும் படத்தில் காட்டப் பட்டிருக்கின்றன.

X-*கதிர்களைக் கொண்டு படிகங்களை ஆராய்தல்* (X-Ray Examination of Crystals

1912ஆம் ஆண்டு (Laue) லா என்னும் விஞ்ஞானி ஒளிக் கதிர்களும், X-கதிர்களும் ஒரே மாதிரியான தன்மைகளைக் கொண்டிருக்குமானுல், ஒளிக்கதிர்கள் எப்படி கீற்றணி (grating) வழியாகச் செல்லும் பொழுது விளிம்பு வளைவு (diffraction) உண்டாக்கு கின்றனவோ அதே வகையில் X-கதிர்களும் கீற்றணி வழியாகச் செல்லும் பொழுது அதே முடிவை எதிர் பார்க்கலாம் என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இதைத் தவிர அவர் மற்ருெரு முக்கியமான கருத்தையும் வெளியிட்டார். அதாவது படிகங்களின் அணுக்களும் மூலக்கூறுகளும் ஒழுங் காக அடுக்கப் பட்டு இருப்பது உண்மையானுல் அவைகளுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி வழியாக X-கதிர்கள் செல்லும் பொழுது விளிம்பு வளைவடையும் முடிவையும் எதிர் பார்க்கலாம் என்றும் சொன்னுர்.

X-கதிர்களின் அலை நீளங்களும், படிகத்திலுள்ள அணுக் கள் ஒன்றுக்கொன்று அமைந்திருக்கும் இடைவெளிகளும் ஏறத் தாழ சமமாய் இருப்பதனுல், X-கதிர்களுக்கு படிகங்கள் கீற்றணி களாகப் பயன்படக் கூடும் என்ற லா (Laue) அவர்களின் கூற்றை, சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப் பட்டது. இதற்கு சிங்க் பிளண்டு படிகம் பயன்படுத்தப் பட்டது. பிறகு மக்னீசிய ஆக்ஸைடு படிகம் வழியாகவும் செலுத்தி அதன் மூலம் கிடைத்த படத்தையும் ஆராய்ந்தார்கள். இச்சோதனைகளின் பயனுகக் கீழ்க் கண்ட முடிவு கிடைத்தது, படிகத்திலுள்ள அணுக்கள் ஒழுங்காக அடுக்கப் பட்டுள்ளன. படிகத்தின் புற வெளிக்

கூட்டின் அமைப்பையும், அவ்வமைப்பில் அணுக்கள் அமைந்திருக்கும் முறையையும் படத்தில் கண்டு கொள்ளலாம்.



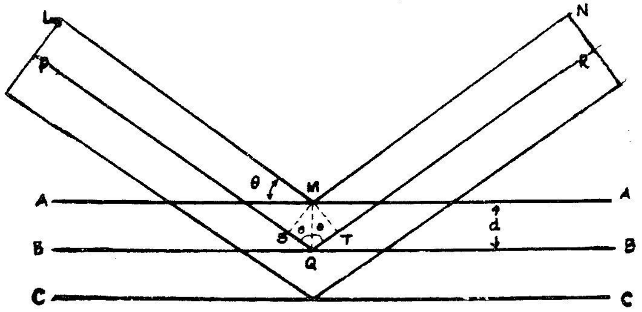
படம் 17.

'லா' (Laue) அவர்கள் கண்ட மாக்னீசிய ஆக்ஸைடின் நிழற் படம்

பிராக் அவர்களின் சமன்பாட்டை அடைதல் (Derivation of Bragg Equation)

X-கதிர்களைக் கொண்டு படிகத்தைக் கீற்றணியாகப் பயன்படுத்தி சோதனை செய்து படிகத்தின் தன்மைகளை அறியலாமெனக் கண்டோம். (W. H. Bragg) என்பவரும் அவரது மகனுமான (W. L. Bragg) ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும், X-கதிர்கள் படிகத்தில் பட்டு பிரதி பலிப்பதை ஆராய்ந்து படிகத்தின் தன்மைகளை எளிய முறையில் வெளியிட்டார்கள். X-கதிர்கள் படிகத்தின் முகத்தின் மேல் விழும் பொழுது, அங்குள்ள அணுக்களினாலும், மற்றும் அத்தளத்திற்கு இணையாக, அடியிலுள்ள

அணுத்தளங்களினுலும் பிரதி பலிக்கப்படுகின்றன. படத்தில் AA, BB, CC ஆகியவை படிகத்தில் உள்ள அணுத் தளங்களாகக் கொள்வோம். ஒவ்வொரு தளத்துக்கும் இடைவெளி சமமாய் இருக்கும். இவ்விடைவெளியை d என வைத்துக் கொள்வோம். இச் சோதனையில் பயன்படும் X-கதிர்கள் ஒரே அலை நீளம் உள்ளவைகளாய் இருத்தல் வேண்டும். KM, PQ



படம் 18.

பிராக் (Bragg) விதியை அடைதல்

ஆகிய இரு கோடுகளும் (Homogeneous) ஒரினமான X-கதிர்களைக் குறிக்கின்றன. இக் கோடு அணுத்தளத்தில் பட்டு பிரதி பலிக்கும் பொழுது அதன் தொடு கோணம் (Glancing angle) Q எனக்கொள்வோம். LM என்ற கதிர் அணுத் தளத்தை M என்ற இடத்திலும், PQ என்ற கதிர் அடியிலுள்ள அணுத் தளத்தை Q என்ற இடத்திலும் பட்டு பிரதி பலிக்கப்பட்டு MN என்ற கதிராகவும் QR என்ற கதிராகவும் வெளியேறுகின்றன. LMN என்ற கோடுகளின் நீளத்திற்கும் PQR என்ற கோடுகளின் நீளத்திற்கும் உள்ள வித்தியாசம், முழு அலை நீளங்களாக அமைந்தால், இவ்விரண்டு X-கதிர்களும் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைந்து வலிமையான X-கதிர்க் கற்றையை பிரதிபலிக்கக்கூடும்.

இரு கதிர்களும் ஒன்ருேடொன்று இணைந்து வலிமையான X-கற்றையைக் கொடுப்பதற்கு ஏற்ற வகையில் அவைகள் அமைந்திருக்க வேண்டுமானுல் கீழ்க்கண்ட நிபந்தனைகட்கு அவை உட்படவேண்டும். LMN கோடுகளுக்கும், PQR கோடுகளுக்கும் உள்ள வித்தியாசம் SQ+QT ஆகும். இங்கு

MS என்ற கோடு PQவுக்கும், MT என்ற கோடு QR வுக்கும் செங்குத்தாக வரையப் பட்டுள்ளன. SQவின் நீளம் QTயின் நீளத்திற்குச் சமம். மற்றும் SQ - QT=d sin θ. ஆகிறது.

ஏனெனில் $\widehat{SMQ}$ மற்றும் $\widehat{QMT}$ ஆகிய இரு கோணங்களும் தொடு கோணமாகிய θவுக்குச் சமமாகும். ஆகவே X-கதிர்கள் பாயும் LMN மற்றும் PQR ஆகிய இரு வழிகளின் நீளங்களின் வேறுபாடு 2 d sin θ ஆகும். வெளிப்படும் X-கதிர்கள் வலிமை பொருந்தியதாய் இருப்பதற்கு இந்த அளவு, X-கதிர்களின் முழு அலை நீளங்களாக அமையவேண்டும் என்றும் முன்பே கண்டோம். ஆகையால் 2 d sin $\theta = n\lambda$ இங்கு n என்பது ஒரு முழு எண் (1, 2, 3......) ஆகும். λ என்பது X-கதிரின் அலை நீளமாகும். இச்சமன்பாட்டின் பெயர் பிராக் சமன்பாடு ஆகும்.

இப்பொழுது இச் சமன்பாட்டை எப்படி பயன்படுத்துவது என்று பார்ப்போம். ஏதாவது ஒரு படிகத்தை எடுத்துக் கொண்டு, ஒரே அளவான அலை நீளம் உள்ள X-கதிர்களைப் பயன்படுத்தினுல், dயும், λவும் மாறிலிகளாகின்றன. ஆகவே இச்சமன்பாட்டில் தொடு கோணமாகிய θவின் மதிப்பு உயரும் பொழுது nஇன் மதிப்பும் உயருகிறது. மற்றும் நாம் முன்னம் பார்த்தபடி n-ன் மதிப்பு முழு எண்ணுக இருந்தால் பிரதிப்லிக்கும் X-கதிர்க் கற்றை பிரகாசமாய் இருக்கும். இவ்வகையில் தொடு கோணத்தின் மதிப்பைச் சீராக அதிகப்படுத்திக் கொண்டே சென்ருல் X-கதிர் நிறமாலை (X-Ray Spectrum) கிடைக்கும். இந் நிறமாலையில் பிரகாசமான பகுதிகளைப் பெறுவதற்கு n-ன் மதிப்பு 1, 2, 3, 4......... ஆக-இருக்க வேண்டுமாகையால் இந் நிறமாலைகளுக்கு, முதல் வரிசை நிறமாலை, இரண்டாம் வரிசை நிறமாலை எனப் பெயரிட்டழைக்கப் படுகிறது. ஆனுல் நடைமுறையில் n-இன் மதிப்பு ஒன்ருயிருக்கும் பொழுதுதான் நிறமாலை நன்ருகவும் மிகப் பிரகாசமாகவும் தெரிகிறது. மற்ற வரிசைகள் போகப் போக மங்கலாகத்தான் தெரிகின்றன.

படிக அமைப்பை சோதனைமூலம் அறிதல் (The determination of Crystal Structure)

ஒரே அளவு அலை நீளமுள்ள X-கதிர்களை, நன்ருக வடிவமைந்த படிகத்தின் மேல் விழவைத்து, பிரதிபலித்து வருகிற X,கதிர்க் கற்றைகளின் வலிமையை அயனிகளை உண்டாக்கும் வலிமையைப் பொறுத்து கணக்கிடப் படுகிறது. இம்முறையை விட எளிதான முறை (Powder Method) தூள் முறையாகும்.

இம்முறையில் நன்றாக அமைந்த ஒரு படிகத்தைப் பயன் படுத்துவதற்குப் பதில் படிகத்தின் தூளைப் பயன்படுத்துகிறார் கள். துளாயிருப்பினும் சிறு படிகங்கள் பல நிறைந்து இருக்கு மாகையால், X-கதிர்களைப் பாய்ச்சும் பொழுது, பல சிறு படிகங் கள் சரியான கோணங்களில் அமைந்திருக்கு மாகையால், பிரதி பலித்துவரும் X–கதிர்க் கற்றைகளை, வளையம் போலுள்ள ஒளிப் படத் தகட்டில் விழச் செய்து அதன் தன்மையை அறி கிறார்கள். மற்றும் சுழலும் படிகமுறை (Rotating Crystal Method) என்ற முறை நவீன முறையாகும். இம்முறையில் சிறுபடிகத் தைச் சுழலச் செய்து, அணு அல்லது அயனிகளின் இடத்தைச் சரிவரக் கண்டறியலாம்.

X-கதிர்களின் விளிம்பு வளைவும் அதன் விளக்கமும்: Interpretation of X-ray diffraction results :

படிகங்கள் பல வகைகளில் அமைந்திருந்த போதிலும், நாம் இங்கு ஆராய்வதற்கு எடுத்துக் கொள்வது கன சதுர படிக உருவமாகும். இக்கன சதுர உருவம் மூன்று வகையில் அமை யும் என முன்பு கண்டோம். (1) எளிய கன சதுரம், (2) முகப்பு மைய கன சதுரம் (3) பொருள்மைய கன சதுரம் முதலி யன. இவை 14 ஆம் படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. எளிய கன சதுரப் படிகத்தில் 100, 110, 111 என மூன்று வித மானதளங்கள் காட்டப் பட்டிருக்கின்றன. $h, k\ l$, என்பன கன சதுரத்திலுள்ள ஒரு தளத்தின் மில்லர் குறிகாட்டிகளானால், a என்பது அலகு படிக நீளமானால், அப்படிகத்தின் இணையான இரண்டு தளங்களுக்குக் கிடையேயுள்ள தூரத்தின் அளவு

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{ஆகும்}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி, எளிய கன சதுரப் படிகத்தின் இணை தளங்களின் இடைவெளி.

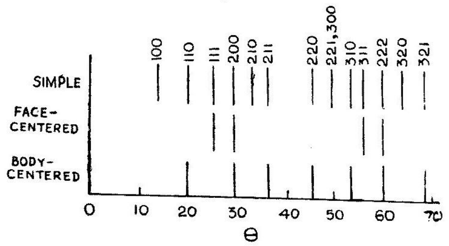
$$a, \quad \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad \frac{a}{\sqrt{4}}, \quad \frac{a}{\sqrt{5}} \ldots\ldots\ldots$$

என்ற அளவுகளில் அமையுமெனத் தெரிகிறது.

அடுத்து முகப்பு மைய கன சதுரத்தை எடுத்துக் கொண் டால் 111, 200, 220 என்ற மூன்று தளங்கள் காட்டப்பட்டிருக் கின்றன. இவ்வகையான படிகங்களில் எளிய கன சதுரப் படி கங்களை விட அதிகமான தளங்கள் காணப்படுவது இயற்கை. ஆனால் இத்தளங்களினால் பிரதிபலிக்கப்படும் X-கதிர்க் கற்றை

கள் ஒன்ருேடொன்று குறுக்கிட்டு அழிந்து விடுகின்றன. ஆகவே முகப்புமைய கன சதுரப் படிகத்தின் இணைத் தளங் களின் இடைவெளி $\frac{a}{\sqrt{3}}$, $\frac{a}{\sqrt{4}}$, $\frac{a}{\sqrt{8}}$ ஆகிய அளவு களில் இருக்கும் பொழுதுதான் பிரதிபலிக்கப்படும் கதிர்கள் வலிமையோடு வெளியேறுகின்றன.

மூன்ருவதாக பொருள்மைய கன சதுரக் கூட்டு அமைப் பிலுள்ள சில தளங்களினுல் பிரதிபலிக்கப் படும் X- கதிர்க் கற்றைகளும் ஒன்ருேடொன்று குறுக்கிட்டு அழிந்து போக 110, 200, 211, 220 ஆகிய தளங்களினுல் பிரதிபலிக்கப் பட்ட X- கதிர்க் கற்றைகள் தான் பிரகாசமாகத் தெரிகின்றன. ஆகவே பொருள் மைய கன சதுரப் படிகத்தின் இணைத் தளங் களின் இடைவெளி $\frac{a}{\sqrt{2}}$, $\frac{a}{\sqrt{4}}$, $\frac{a}{\sqrt{6}}$, $\frac{a}{\sqrt{8}}$ ஆகிய அளவுகளில் இருக்கும்.



படம் 19.

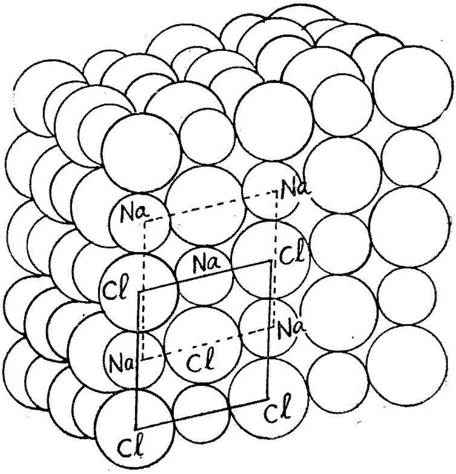
மூன்று வகையான புறவெளிக்கூடுகளிலும் X கதிர் எதிரொளிக்கும் படுகோணங்கள்

கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் படத்தில், மேலே கொடுத் திருக்கும் மூன்று வகையான படிகங்களினுலும் பிரதிபலிக்கப் பட்ட X–கதிர்களின் தன்மைகளேயும் பிற குணங்களேயும் காட் டப்பட்டிருக்கின்றன.

$\lambda/a = 0.5$ எனவும், θ என்பது பிரதிபலிக்கும் X- கதிர்கள் தளத்திலிருந்து பிரியும் கோணமெனவும், a என்பது அலகு படி கத்தின் முகப்பு நீளத்தையும் குறிக்கின்றன.

சோடியம் குளோரைடு படிகம் (Study of NaCl Crystal)

மேலே கொடுத்திருக்கும் படத்தில் கிடைத்த தகவல் படி சோடியம் குளோரைடு படிகம் கன சதுரக் கூட்டமைப்பைக் கொண்டதாகவும், அதிலும் முகப்பு மையக கன சதுரக் கூட்டமைப்பென்றும் தெரிகிறது. பிராட்ட சமன்பாட்டைக் கொண்டு d இன் மதிப்பைத் தெரிந்த பின்பு மில்லர் குறிகாட்டிகளின் மதிப்பை $d=a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ என்ற சமன்பாட்டில் புகுத்தி, a ன் மதிப்பை அறியலாம். சோடியம் குளோரைடு அலகு படிகத்தில் முகப்பு நீளம், அதாவது $a = 5.64 \times 10^{-8}$ செ.மீ. ஆகும். இப்பொழுது சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் குளோரைடு மூலக் கூறுகள் இருக்கின்றனவா அல்லது சோடியம் அயனியும் குளோரின் அயனியும் பின்னிக் கொண்டிருக்கின்றனவா எனப் பார்ப்போம். கூட்டு அமைப்பில் மூலத் கூறுகள் இடம் பெற்றிருந்தால் பிரதிபலிக்கப்படும் X- கதிர்க் கற்றை

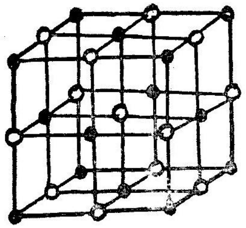


படம் 20.

சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக்கூடு

கள், முதல் வரிசையில் அதிகப் பிரகாசமாகவும், அடுத்த வரிசையில் சற்று மங்கியும் போகப் போகப் பிரகாசம் குறைந்து கொண்டே போக வேண்டும். ஆனால் உண்மையில் பிரகாசம்

இப்படிப் படிப் படியாகக் குறையவில்லை. சில தளங்களிலிருந்து பிரதிபலிக்கப்படும் கதிர்கள் பிரகாசமாகவும், பிறகு அடுத்து மங்கியும், மீண்டும் பிரகாசமாகவும் வருவதனுல், சோடியம் குளோரைடு கூட்டமைப்பு, சோடிய அயனிகளின் கூட்டமைப்



படம் 21.

சோடியம் குளோரைடு படிகப் புறவெளிக்கூடு

பும் குளோரின் அயனிகள் கூட்டமைப்பும் ஒன்ருேடொன்று இணைந்து இருப்பதை அறிகிருேம். இவ் வமைப்பை இவ் விரண்டு படங்களிலும் விளக்கமாகக் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. முதல் படத்தில் சோடிய அயனியும் குளோரின் அயனியும் ஒன்றுக்கொன்று தொட்டுக் கொண்டு அமைந்திருக்கின்றன. இப்படத்தில், புற வெளிக் கூட்டை, மிகத் தெளிவாக அடுத்த படம் காட்டுகிறது. இப்படத்தை நன்ருக ஆராயுமிடத்து ஒவ் வொரு சோடிய அயனியையும், ஆறு குளோரின் அயனிகள் சூழ்ந்துள்ளன என்றும், அதே மாதிரியாக ஒவ்வொரு குளோ ரின் அயனியையும் ஆறு சோடிய அயனிகள் சூழ்ந்துள்ளன என்றும் தெரிகிறது. மற்றும் புறக்கூட்டு அமைப்பில் X- கதிர் களைச் சிதறச் செய்யும் தன்மை அயனியின் எலக்ட்ரான் அடர்த் தியைப் பொருத்து இருக்கும். சோடிய அயனியை விட குளோ ரின் அயனியின் எலக்ட்ரான்கள் அதிகமாக இருப்பதால் குளோரின் அயனியினுல் பிரதிபலிக்கப்பட்ட X- கதிர்கள் நல்ல பிரகாசமாகத் தோன்றும். சோடியம் குளோரைடை விடுத்து பொட்டாசியம் குளோரைடை எடுத்து சோதனை செய்து பார்த் தால், அதன் புறவெளிக் கூடும் சோடியம் குளோரைடின் புற வெளிக் கூட்டை ஒத்திருக்கின்றது. அதாவது பொட்டாசியம் குளோரைடின் புற வெளிக்கூடும் முகப்பு மைய கன சதுரப்படிக வடிவில்தான் அமைந்திருக்கிறது. இருப்பினும், பொட்டாசிய அயனியிலும் குளோரின் அயனியிலும் சரிசமமான எலக்ட்

ரான்கள் இருப்பதனுல், இவ்விரு அயனிகளினுலும் பிரதிபலிக்கப்பட்ட X- கதிர்கள் ஒரே அளவு பிரகாசத்தோடு வெளியேறுகின்றன. ஆகையால் இவ்விரு அயனிகளினுலும் பிரதிபலிக்கப்பட்ட X- கதிர்கள் குறுக்கிடும் பொழுது அழிந்து விடுகின்றன. சோடியம் குளோரைடு படிகமும், பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகமும் ஒரே மாதிரியான புறவெளிக் கூட்டமைப்பைக் கொண்டிருந்த போதிலும், இந்த வகையில் வேறு விதமாகச் செயல்படுகின்றன.

புறவெளிக் கூட்டு அளவுகள் : அவொகாட்ரோ எண் (Lattice Dimensions: The Avagadro Number)

சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக் கூட்டின் அமைப்பின் படத்தைப் பார்க்கும்பொழுது ஒவ்வொரு அலகு சோடியம் குளோரைடு செல்லிலும் நான்கு குளோரின் அயனிகளும், நான்கு சோடிய அயனிகளும் உள்ளன, என்று தெரிகிறது. M என்பது சோடியம் குளோரைடின் மூலக்கூறு எடை எனவும், N என்பது அவகாட்ரோ எண் எனவும் கொண்டால் ஒரு அலகு செல்லின் எடை $\frac{4M}{N}$ என்ருகிறது. அலகு எடையின் பருமன் γ எனக் கொண்டால், அலகு செல்லின் பருமன் $\frac{4M\gamma}{N}$ என்ருகிறது. மற்றும் அலகு செல்லின் முகப்பு நீளம் அதாவது dஇன் மதிப்பு தெரிந்தால் Nஇன் மதிப்பை அளவிடலாம்.

$$(2d)^3 = \frac{4M\gamma}{N}$$

சோடியம் குளோரைடு படிகத்திற்கு, $M = 58{\cdot}45$, $\gamma = 0{\cdot}4621 cc$, $d = 2{\cdot}82 \times 10^{-8}_{cm}$.

ஆகையால்

$$(2{\cdot}82 \times 10^{-8})^3 = \frac{58{\cdot}45 \times 4 \times 0{\cdot}4621}{N}$$

அல்லது $N = \frac{58{\cdot}45 \times 4 \times 0{\cdot}4621}{(2 \times 2{\cdot}82 \times 10^{-8})^3}$

$= 6{\cdot}02 \times 10^{23}$ மோல$^{-1}$.

படிகங்களின் உருப்புக்களை இணைக்கும் விசைகளின் தன்மைகள் (Nature of Finding Forces in Crystals)

படிகங்களின் பாகங்களைப் பிணைக்கும் பிணைப்புகளைக் கொண்டும் படிகங்களை வகைப்படுத்தலாம். படிகங்களின்

பௌதிக குணங்களுக்கும், அவைகளில் காணும் பிணைப்பு வகைகளுக்கும் நெருங்கிய தொடர்பு உள்ளதைக் காணலாம்.

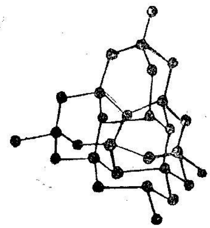
1. *அயனிப் பிணைப்பு* (Ionic Bond)

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பில் சோடிய அயனிகளும், குளோரின் அயனிகளும் அமைந்திருக்கின்றன என்று கண்டோம். இவ்வகையான நிலைமின் இணைப்பு (Electro Static) சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் உள்ளது என்பதை பல முகாந்திரங்களைக் காட்டி நிரூபிக்கலாம். உருகிய நிலையில் சோடியம் குளோரைடு மின் கடத்தியாகச் செயல்படுவதால் இந்நிலையில் அயனிகள் இருப்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே படிக வடிவத்திலும் இவ்வயனிகள் இருக்கவேண்டுமென்று முடிவுகட்டலாம். இரண்டாவதாக, படிகத்தின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பின் ஆற்றலை (Lattice Energy) உருவாதல் வெப்பத்தையும், ஆவியாதல் வெப்பத்தையும் எடுத்துக்கொண்டு கணக்கிட்டுவிடலாம். படிகத்தின் புறவெளிக் கூட்டில் அமைந்துள்ள அடிப்படை உறுப்புக்களை தனித்தனியாகப் பிரிப்பதற்குத் தேவையான ஆற்றலும், இவ்வடிப்படை உறுப்புக்களை அயனிகளாக மதித்து அவை ஒன்றோடொன்று நிலைமின்விசையால் பிணைக்கப் பட்டிருப்பதாகக் கொண்டு கணக்கிட்ட ஆற்றலும் சமமாயிருக்கின்றன. மற்றும் சோடியம் குளோரைடு படிகத்திலும் வேறு சில படிகங்களிலுமுள்ள புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பில் உள்ள அயனிகள் ஒவ்வொன்றுக்குமுள்ள இடைவெளி, அயனி ஆரத்தை (Ionic Radius) ஒத்திருக்கிறதே தவிர, அணு ஆரத்தை (Atomic Radius) அல்ல.

அயனிகளாலான படிகங்களில் நிலையானதும் திசை திருப்பக்கூடியதுமான ஈர்ப்பு ஆற்றல் இயங்கவில்லை. படிகத் தளங்கள் ஒன்றின்மேல் ஒன்று வழுக்கி நகருவதற்கு இடந் தருவதில்லை. ஆயினும் வெளியிலிருந்து இணையாக உள்ள இரு தளங்களின் மேல் தேவையான ஆற்றலைப் பயன்படுத்தும் பொழுது அவை சிறிது நிலைகுலைந்து விடுகின்றன. அவைகளுக்கிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல் பெரிதும் வலிவுகுன்றிவிடுகிறது. ஆகவே அயனிப் படிகங்கள் நல்ல வலிவுள்ளவையாயினும், அவை நொறுங்கும் தன்மையுடையவை. இவ்வகைப் படிகங்களுக்கு மீள்தன்மை (Elasticity) கிடையாது. அவைகளை வளைக்க முடியாது. பொதுவாக அயனிப் படிகங்களின் உருகு நிலை அதிகமாக இருக்கும்.

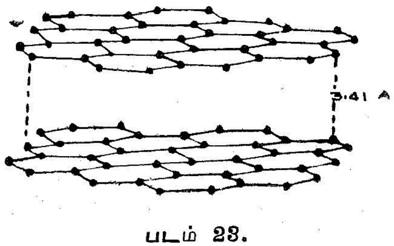
சமவலுப்பிணைப்பு (Covalent Bonds)

இவ்வகையான பிணைப்புகள் அங்கக சேர்மங்களில் பெரும்பாலும் காணப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு பிணைப்பிலும் இரட்டை எலக்ட்ரான்கள் பங்கு கொள்கின்றன. சமவலுப்பிணைப்புடனமைந்த படிகங்கள் நீள, அகல, உயரமாகிய மூன்று திசைகளிலும் ஒன்றோடொன்று இணைந்திருப்பின், அவைகள் கெட்டியாகவும், அழுத்தமாகவும், உயர்ந்த உருகுநிலை உள்ளனவாகவும் இருக்கின்றன. வைரம் இதற்கு ஒரு உதாரணமாகும். ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் நான்கு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்திருப்பதைப் படத்தில் காணலாம். அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களில் ஒரு கார்பன் அணுவிற்கும் மற்றொரு கார்பன் அணுவிற்குமிடையேயுள்ள இடைவெளி 1·54°A இருப்பதைப் போல் இங்கும் அமைந்திருக்கிறது. சிலிகான், சின்ங்க்சல்பைடு சில்வர் ஐயோடைடு ஆகிய படிவங்களும், வைரத்தைப் போன்ற அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன.



படம் 22.
வைரப்படிகப்
புறவெளிக்கூடு

கிராஃபைட்டினுடையது. வைரத்திற்கும் கிராஃபைட்டுக்குமுள்ள வேறுபாடு அவைகளின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம். ஆறுபட்டை வடிவமாக கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டு பின்னப்பட்டது கிராஃபைட்



படம் 23.

கிராப்பைட் படிகப் புறவெளிக்கூடு

டின் புறவெளிக்கூடு. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவுக்குமுள்ள இடைவெளி 1·34A° ஒரு தளத்திற்கும், கீழ்தளத்திற்குமுள்ள இடைவெளி 3·41A° ஆகும். இரண்டு திசைகளில், கிராஃபைட்

டிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் வைரப் படிகத்திலுள்ளவைகளைப் போலவே இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஆனால் மூன்ருவது திசையில் பிணைப்பு அவ்வளவு அழுத்தமாக இல்லை. ஆகவே ஒரு தளம் மற்ருென்றின்மேல் வழுக்கிச் செல்வதற்கு வசதியான ஒரு அமைப்பு கிராஃபைட்டில் அமைந்திருக்கிறது. ஒரு வகையில் அயனிப் பிணைப்பாலான படிகமும், சமவலுப் பிணைப்பாலான படிகமும் ஒத்திருக்கின்றன. புறவெளிக் கூட்டமைப்பில் காணப்படும் அடிப்படை உறுப்புக்களை விட உருவத்தில் பெரிய அணுக்கூட்டங்கள் படிகத்தில் இருப்பதில்லை. ஆகவே முழு படிகத்தையும் ஒரு மூலக்கூருகக் கருதவேண்டியிருக்கிறது.

(3) *வான்டர்வால்ஸ் பிணைப்பு* (Vander Waals Bonds)

நடுநிலை (Neutral) மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட படிகங்களில், இவைகளை ஒன்ருேடொன்று இணைக்கும் விசை வலுவற்றதாக இருக்கிறது. வாயுக்களைப் பற்றிப் பார்க்கும் பொழுது வான்டர்வால்ஸ் விசையைப் பற்றிப் பார்த்தோம். அதே போன்ற விசைதான் இங்கும் செயல்படுகிறது. இவ்விசை வலிவு குறைந்ததாகையால், படிகங்கள் வழவழப்பாகவும் இருக்கும் தன்மை (Compressibility) உள்ளனவாகவும், உருகு நிலை குறைந்தும் காணப்படுகின்றன.

(4) *ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு* (Hydrogen Bond)

பல படிக அமைப்புகளில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் மேல் இரண்டு அணுக்கள் சற்று வலிமை பொருந்திய ஈர்ப்பு விசையைச் செலுத்துகின்றன. இம்மாதிரியான இடங்களில் ஹைட்ரஜன் அணு மற்ற இரு அணுக்களையும் பிணைக்கும் உறுப்பாகக் கொள்ளலாம். அங்கக, அனங்கக ஆக இருவகைச் சேர்மங்களான படிகங்களிலும் இவ்வகைப் பிணைப்பு காணப்படுகிறது. பனிக்கட்டிப் படிவங்களில் இப்பிணைப்பு காணப்படுகிறது. இவ்வகைப் பிணைப்பு வேதிப்பிணைப்பை விட வலிமை குன்றியதாகும். இவ்வகைப் பிணைப்புக்கு, நிலையின் ஆற்றல்தான் காரணம்.

வேதிப்பிணைப்பு, ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, வான்டர்வால்ஸ் பிணைப்பு ஆகிய மூவகைப் பிணைப்புகளையும் ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் அட்டவணை கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

பிணைப்பு	பிணைப்பு ஆற்றல் கி. காலரி/மோல்	பிணைப்பின் நீளம் A° அலகு
வேதிப் பிணைப்பு	50 — 200	1 — 2
ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு	4 — 10	2 — 3
வான்டர்வால்ஸ் மற்றும் பிற பிணைப்புகள்	0.5— 5	3 — 5

உலோகப் பிணைப்பின் தன்மை (The Nature of The Metallic Bond)

உலோகங்களைப் பற்றிய ஆராய்ச்சியில் கண்ட உண்மை யாவது, உலோக அணுக்கள், முகப்பு மையக் கனச்சதுரப் படிகத்திலும், பொருள் மையக் கனசதுரப் படிவத்திலும் அல்லது நெருக்கி அடைக்கப்பட்ட அறுகோணப் புடிகத்திலும் படிந் திருக்கின்றன. முகப்பு மைய கனச் சதுரப் படிகத்திலும் நெருக்கி அடைக்கப் பட்ட அறுகோணப் படிகத்திலும் ஒரு அணு அதைச் சுற்றி பன்னிரண்டு அணுக்களோடு தொடர்பு கொண்டிருக்கிறது. பொருள் மையக் கனச் சதுரப் படிகத்தில் எட்டு அணுக்களோடு தொடர்பு கொண்டிருக்கிற்து. உலோ கங்களின் குணங்களையும் தன்மைகளையும் ஆராயும் பொழுது, உலோக அணுக்கள் ஒன்றோடொன்று பிணைந்திருப்பது நாம் முன்னுல் கண்ட எந்த வகையிலும் சார்ந்ததாக இருக்க முடி யாது. சமவலுப் பிணைப்பாக இருக்க முடியாது. ஏனெனில் ஒவ்வொரு அணுவிலும் இணைதிறனுக்குப் பயன்படும் எலக்ட் ரான்கள் அதிகமாய் போனுல் நான்கிற்கு மேல் கிடையாது, மற்றும் இவ்வணுக்களுக்கிடையேயுள்ள விசையை வான்டர் வால்ஸ் விசையாகவும் கருத முடியாது. ஏனெனில் இதன் வலிமை வான்டர்வால்ஸ் விசையின் வலிமையை விடப் பல மடங்கு அதிகமாயிருக்கிறது. ஆகவே உலோகங்களின் தன் மைகளை விளக்க, உலோகப் பிணைப்பு (Metallic Bond) என்ற புது வகையான பிணைப்பு இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. உலோக அணுக்கள் அவைகளின் எலக்ட்ரான்களில் சில வற்றை இழந்து, நேர்மின்னேற்றமுள்ள அயனிகளாக மாற லாம். வெளியேறிய எலக்ட்ரான்கள் ஒரு வகை இயக்கமுறு எலக்ட்ரான்களாக (Mobile) மாறி உலோக அணுக்களைப் பிணைப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஆகவே, உலோகப் படிகங் களின் புறவெளிக் கூடு அமைப்புகள் இயக்கமுறு எலக்ட்ரான் களால் நெருக்கிப் பிணைக்கப்பட்ட நேர்மின் அயனிகளாலான வை எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

எலக்ட்ரான்கள் உலோக அணுக்களை விட்டு வெளியேறி அதனால் அயனிகளாக மாறிய உலோக அணுக்களுக்கு ஒரு உறைவிடமமைக்கின்றன. இக்காரணத்தால் உலோகப் படிகங்களின் மின்கடத்துத்திறன், வெப்பம் கடத்துத் திறன் முதலிய குணங்களுக்கு விளக்கம் கிடைக்கிறது.

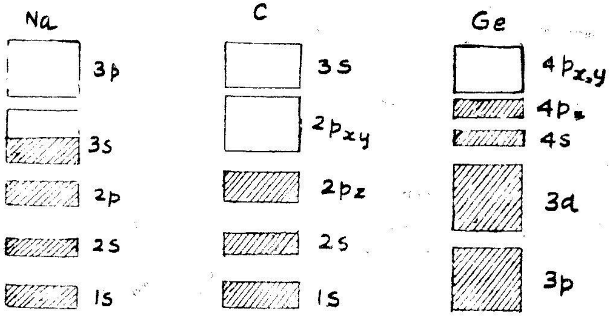
பட்டைக் கொள்கை (Band Theory)

மேற்கூறிய கருத்துக்கள் நல்ல் மின் கடத்தியாகவுள்ள உலோகங்களின் குணங்களை விளக்குவதற்குப் பயன்படுகின்றன. அரிதில் கடத்தி (Insulators) மற்றுக் குறை கடத்தி (Semi conductors) இவைகளின் தன்மைகளையும் விளக்கும் வகையில் (F. Bloch) பிளாச் என்னும் விஞ்ஞானி பட்டைக் கொள்கையை வெளியிட்டார். இக்கொள்கையின்படி முழுதும் நிறைந்து நிற்கும் மட்டங்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள், அம்மட்டங்களை விட்டு வேறு இடங்களுக்கு நகருவதில்லை. அதாவது எந்த அணுவில் அவை காணப்படுகின்றனவோ அந்த அணுவை விட்டு பிற அணுக்களுக்குத் தாவுவதில்லை. ஆனல் முற்றுப் பெறுத ஆற்றல் மட்டங்களிலுள்ள இணைதிறனுக்குக் காரணமாகவுள்ள எலக்ட்ரான்கள் தன்னிச்சையாக உலோகப் படிவம் முழுவதும் அலைந்து திரிவதற்கு வாய்ப்புகள் உள்ளன. ஒரு அணுவின் ஆர்பிட்டலிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மற்றொரு அணுவின் ஆர்பிட்டலிலுள்ள எலக்ட்ரான்களுடன் கலந்து, ஒன்றோடொன்று பின்னிப் பிணைந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலாக மாறி இவ்விரண்டு அணுக்களுக்கும் பிணைப்பை உண்டாக்குகின்றன.

இக் கொள்கையின்படி, அணுக்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட படத்தில் காணலாம்.

ஒரு உலோகத் துண்டில் பல எலக்ட்ரான் பட்டைகள் இருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஒரு பட்டைக்கும் மற்றொன்றுக்குமிடையே ஆற்றல் வேறுபாடு உள்ளதாகக் கொள்ளலாம். மற்றும் இப்பட்டைகள் முழுவதும் வியாபித்திருக்கக்கூடிய எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கலாம் அல்லது அரை குறையாக வியாபித்துக் கொண்டு எங்கும் அலைந்து திரிந்து செல்லக்கூடிய தன்மையுடைய எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கலாம். முதல் படத்தில் கோடிட்ட இடங்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிறைந்திருப்பதையும் ஒரு பட்டையை விட்டு வேறுபட்டைக்கு எலக்ட்ரான்கள் தாவுவதற்கு அதிக ஆற்றல் தேவைப்படும் எனவும் தெரிகிறது. 3s எலக்ட்ரான்கள் உள்ள பட்டை நிறையவில்லையாதலால், அந்த மட்டத்திலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் தன்னிச்சையாக

வெளியேறி மற்ற அணுக்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்களுடன் இணைந்து உலோக அணுக்களுக்கிடையே பிணைப்புகளை உண்



கடத்தி அரிதிற் கடத்தி குறை கடத்தி

படம் 24.

மாதிரிப் பட்டைகள்

டாக்குகின்றன. மற்றும் இவ்வுலோகம் நல்லமின் கடத்தியாகப் பயன்படுகிறது. இரண்டாவது படத்தில் எல்லா பட்டைகளும் முழுமையும் நிரம்பி நிற்கின்றன. ஆகையால் இவ்வகையான தனிமங்கள் அரிதில் கடத்திகளாக இருக்கின்றன. மூன்றுவது படத்தில் 4 *px* மற்றும் 4 *pxy* ஆகிய இரு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கும் உள்ள இடைவெளி குறைவாயிருப்பதால், வெப்ப நிலை சற்று அதிகரிக்கும் பொழுது 4 *px* பட்டையிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மேற்பட்டைக்கு மாறுவதால், இவ்வுலோகம் மின் கடத்தியாக இயங்குகிறது. குறை கடத்திகள் எப்படி இயங்குகின்றன என்பதற்கு இது விளக்கம் ஆகும்.

வினைகளின் வெப்ப ஆற்றலும் - பிணைப்பு ஆற்றலும் (Heat of Reaction and Bond Energy)

வெப்ப ஆற்றல் புள்ளி விவரங்கள் சரியாகக் கிடைக்காத போதிலும், பல வினைகளுக்கு வெப்ப ஆற்றலைக் கணக்கிட பல முறைகள் கையாளப் படுகின்றன. இவற்றில் மிகமுக்கியமானது பிணைப்பு ஆற்றலைப் பயன்படுத்துவதாகும். சகப் பிணைக்பைக் கொண்ட வாயு நிலையிலுள்ள சேர்மங்களுக்கு மட்டும் இம்முறை பொருந்தும். இங்கு மேற்கொள்ளப் பட்டிருக்கின்ற தற்கோளாவது : மீத்தேனில் உள்ள கார்பனுக்கும் ஹைட்ரஜனுக்குமுள்ள

C—H பிணைப்பு எந்தச் சேர்மத்தில் இருப்பினும் அவற்றிற்கு எந்த வித பேதமும் கிடையாது, ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள குறிப்பிட்ட பிணைப்பைப் பிளந்து அணுக்களாக அல்லது உறுப்புகளாக மாற்றுவதற்குக் தேவைப்படும் ஆற்றலை மூலக்கூறெடைக்கு எவ்வளவு என்று குறிப்பிட்டால் அதற்குப் பிணைப்பு ஆற்றல் என்று பெயர். குறிப்பிட்ட பிணைப்பு எந்த சேர்மத்தில் இருப்பினும் அதற்குரிய ஆற்றல் சமம் என்று கொள்வது அவ்வளவு சரியான வாதமென்று ஒத்துக் கொள்ள முடியாது. இருப்பினும் நடைமுறையில் அதிக மாறுபாடு இல்லாததால் இவ்வாறு கொள்ளப்படுகிறது.

கணக்கிடுவதற்குப் பயன்படும் பிணைப்பு ஆற்றல் புள்ளி விவரங்கள் கீழ்க்கண்டவாறு பெறப்படுகின்றன. வெப்ப ஆற்றல் அல்லது நிறமாலை ஆகியவற்றின் புள்ளி விவரங்களைக் கொண்டு, H_2, N_2, Cl_2, O_2 போன்ற வாயு மூலக்கூறுகள் அணுக்களாகப் பிரிய தேவைப்படும் ஆற்றலை அடைவது. அம்மூலக்கூறுகளிலுள்ள பிணைப்புகளுக்குறிய ஆற்றலாக இம்முடிவு கொள்ளப்படுகிறது C—H பிணைப்புக்குறிய ஆற்றலை மீத்தேன் மூலக் கூறின் உருவாதல் வெப்பத்திலிருந்து கணக்கிடப்படுகிறது. திட நிலையிலுள்ள கரியிலிருந்தும் வாயு நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜனில் இருந்தும் மீத்தேனின் உருவாதல் வெப்பம் கணக்கிடப்படுகிறது. கார்பனின் பதங்கமாதல் வெப்பம், ஹைட்ரஜனின் பிரிகை வெப்பம், மீத்தேனின் உருவாதல் வெப்பம் ஆகியவற்றிலிருந்து மீத்தேன் மூலக்கூறு அணுக்களாய் பிரியும் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். இம்முடிவை நான்கால் வகுத்தால் C—H பிணைப்பின் ஆற்றல் கிடைக்கும். பல வினைகளுக்கும், பல சேர்மங்களுக்கும் இம்முறையைக் கையாண்டு. கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பட்டியலில் உள்ள, பிணைப்பு ஆற்றல் விவரங்கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

ஆற்றல் — கி. கிராம்/மோல்

சராசரிப் பிணைப்பு	பிணைப்பு ஆற்றல்	பிணைப்பு	ஆற்றல்
H—H	103	Cl—Cl	57
C—C	80	Br—Br	46
C=C	145	I—I	36
C≡C	198	C—Cl	78
C—H	98	C—Br	54
C—N	59	C—I	46
C—O	80	N—H	92
C=O	173	H—Cl	102
O=O	118	H—Br	87
O—H	110	H—I	71

C(s) [Graphite] — C(g) — 172

மேற்கண்ட பட்டியலிலிருந்து புள்ளி விவரங்களைப் பயன் படுத்தி சில உதாரணங்களைக் காண்போம்.

கீழ்க்கண்டவற்றில் எத்திலீன் மூலக்கூறும். ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறும் கூடி ஈத்தேன் மூலக்கூறு கிடைக்கிறது,

$$H_2C=CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_3C-CH_3(g)$$

எத்திலீனில் உள்ள நான்கு C—H பிணைப்புகளும் மாற்றமடைய வில்லை ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு பிளக்கப்பட்டிருக்கிறது. H—H பிணைப்பும் பிளக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஈத்தேனில் உள்ள C—C பிணைப்பும், இரண்டு C—H பிணைப்புகளும் உருவாக்கப் படு கின்றன. ஆகவே. கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\Delta H_{(25°C)} = -\left(\Delta H_{C-C} + 2\,\Delta H_{C-H}\right) + \left(\Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-H}\right)$$

பட்டியலில் உள்ள புள்ளி விவரங்களை இச்சமன்பாட்டில் புகுத் தினால் கீழ்க் கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\Delta H_{(25°C)} = -(83+198) + (147 \times 104)$$

$$= -30 \text{ கி.மீ. காலரிகள்}$$

செய்முறை வழி கண்ட முடிவு :

$$\Delta H°_{25°C} = -33 \text{ கி. காலரிகள்}$$

இரண்டாவது உதாரணம் :

$2\,C(s) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_3\,C-O-CH_3(g)\ \ldots \Delta H_1 = \Delta H$

இங்கு முதலில் $C(s)$ ஐ, $C(g)$ ஆக மாற்றவேண்டும்.

$2\,C(g) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_3C-O-CH_3(g)\ \ldots \Delta H = \Delta H_2$

மேலும், $2\,C(s) \longrightarrow 2\,C(g)\ \ldots\ldots \Delta H_3 = 344$ கி. காலரிகள்.

இங்கு இரண்டாவது உள்ள சமன்பாட்டின்படி

$$\Delta Hz = -\left(2\,\Delta H_{C-O} + 6\,\Delta H_{C-H}\right) + \left(3\Delta H_{H-H} + \tfrac{1}{2}\,\Delta H_{O=O}\right)$$

$$= -(168+594) + (312=59)$$

$$= -391 \text{ கி. காலரிகள்.}$$

இம்முடிவை மூன்ருவது சமன்பாட்டுடன் இணைத்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது,

$$\Delta H_1 = -391 + 344 = -47 \text{ கி. காலரிகள்.}$$

செய்முறையிற் கண்ட முடிவு —44 கி. காலரிகள் ஆகும்.

பேரளவு மூலக்கூறுகள் செயற்கைப் பலபடி சேர்மங்கள், புரதங்கள், உட்கரு அமிலங்கள், பலபடி சர்க்கரைப் பொருட்கள் (Macro molecules—Synthetic Polymers, Proteins, Nucleic Acids Polysaccharides)

இரண்டாவது புத்தகத்தில் கூழ் நிலைப் பொருட்களைப் பற்றிப் பார்த்தோம். அதைத் தொடர்ந்து மேலும் அவைகளைப் பற்றி விரிவாகப் பார்ப்போம்.

பலபடிச் சேர்க்கை மூலம் (polymerization) சிறு மூலக்கூறெடை எண்ணுள்ள பல மூலக்கூறுகள் சாதாரண இணைதிறன் மூலம் ஒன்று சேர்ந்து, ஒரு மாபெரும் ராட்சச மூலக்கூருக மாறமுடியும். இவ்வாருன பேரளவு மூலக்கூறுகளில் பல ஆயிரக் கணக்கான சிறிய மூலக் கூறுகள் ஒன்று சேர்ந்து வரிசையாக அடுக்குத் தொடர்போல் பின்னிக் கொண்டிருக்கின்றன. பூட்டாடையீன் (butadiene) (மூலக்கூறெடை எண் = 54) மூலக் கூறுகள் ஆயிரக் கணக்கில் கூடிச் சேர்ந்து, சுமார் ஐம்பது அல்லது அறுபது லட்சம் மூலக்கூறெடையெண்ணுள்ள பலபடி பூட்டாடையீனுக உருமாறுகிறது. இவ்வாருக பலபடி உயர்ந்த மூலக்கூறுகள் ஒரே அளவாக ஒடுங்கி, ஆனுல் நேர் கோட்டுக் குறிய (linear) உருவத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. மற்றும் இம் மூலக்கூறுகள் வளையும் தன்மையுடையவை ஆகவே அவை நன்ருக மடங்கி இருக்கும் நிலையில் உருண்டையாகவும், மடங்காதிருக்கிம் நிலையில் நேராகவும் அமைகின்றன. ஆயினும் சாதாரணமாக இம்மாதிரியான மூலக்கூறுகள் இவ்விரண்டு வடிவங்களுக்கிடையில் ஏதாவதொரு வடிவத்தைத் தாங்கி நிற்கின்றன.

செயற்கை ரப்பர், பலபடி ஸ்டைரீன். நைலான் போன்ற பொருட்கள் செயற்கை முறையில் தயார் செய்யப்படுகின்றன. இப்பொருட்களில், பல, படிகவடிவங்களுடையவை. மற்றும் பல பொருட்கள் படிக வடிவமற்றவை. சில சாதாரண கரைப்பான்களில் கரையும் மற்றும் சில கரையா. மூலக்கூறு எவ்வளவு நீளமாயிருப்பினும், கரைப்பானில் எளிதில் கரைந்து விடுகிறது. ஆனுல், நேராயில்லாமல் வளைந்து வேறுவடிவத்

துடன் உள்ள மூலக்கூறுகள் கரைப்பானில் எளிதில் கரைவ தில்லை.

சாதாரணமான, குறைந்த மூலக்கூறெடையெண்களை யுடைய மூலக்கூறுகளைப் போலவே இம்மூலக்கூறுகளும் எளி தில் கரைந்து விடுகின்றன. மற்றும் கரைசலிலிருந்து வீழ்படி வான பலபடி மூலக்கூறுகளைத் திரும்பவும் கரைப்பானில் எளி தில் கரைத்துவிடலாம். ஆனால் கூழ்நிலைப் பொருட்களை இவ் வாறு கரைக்க இயலாது. இருப்பினும் இம்மூலக்கூறுகளின் அசாதாரணமான பெரிய உருவம் காரணமாக, இவைகளைச் கூழ்நிலைப் பொருட்களோடு ஒப்பிட்டுப் பார்க்கிறோம்.

பலபடிச் சார்ந்த சேர்மங்களின் பண்புகள் பலவகையில், கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் (Lyophilic sols) பண்பு களோடு ஒத்திருக்கின்றன. அவைகளின் பௌதிக குணங்களும் கரைப்பானின் பௌதிக குணங்களும் மாறுபட்டிருக்கின்றன. ஆகையால் இம்மூலக்கூறுகள், கரைப்பான் மூலக்கூறுகளோடு பிணைக்கப் பட்டிருக்கலாம் என நம்பப்படுகிறது, இக்கரைசல் களின் பாகுநிலை (Viscosity) அதிகமாயிருக்கும் தொகை சார் பண்புகள் இருவகைகளுக்கும் ஒரே விதமாக அமைந்திருக் கின்றன. பலபடி சார்ந்த சேர்மங்களின் கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவும் (Osmotic pressure) தன்மையைத்தான் அளப்பது வழக்கம் ஒளிச்சிதறல் மேனிலை மைய விலக்கு விசைப்பொறி (Ultra centrifuge) மூலம் வீழ்படிவாதல் போன்ற பண்புகளைக் கொண்டு இப் பொருட்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடுகிறார் கள்.

பேரளவு மூலக்கூறுகளின், மூலக்கூறெடையெண்களை சவ்வூடு பரவல் முறையால் அளத்தல் (Determination of molecular weights of macro molecules by Osmometry)

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் சவ்வூடு பரவழுத்தத்தைப் படத்தில் காட்டிய உபகரணத்தைக் கொண்டு அளப்பது வழக்கம்.

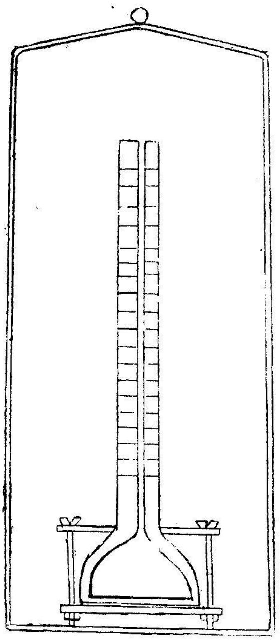
ஓர் கூறுபுகவிடும் சவ்வாக (Semipermeable membrane) மெல்லிய செல்லோஃபேன்தாள் பயன்படுகிறது. நீண்ட ஊசித் துவாரமுள்ள குழாய் வழியாகக் கரைசல் மேலேருகிறது. கரைப்பான் உள்ளே இறங்கிவிடாமல் நீண்ட குழாயின் துவாரம் மிகவும் சிறியதாயிருக்கும்.

இவ்வகைக் கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவழுத்தத்தைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டில் காட்டலாம். வெப்ப இயக்க இயல் விதிப்படி

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Ac + Bc^2 + \ldots\ldots$$

இங்கு R = வாயு மாறிலி, M = கரைபொருளின் மூலக்கூறெடையெண், A, B ஆகியவை மாறிலிகள் $\frac{\pi}{c}$ ஐயும், c ஐயும் வைத்து வரைபடம் வரைந்து, வரை கோட்டை $c = 0$ உக்கு நீட்டி விட்டால், $\left(\frac{\pi}{c}\right)_0 = \frac{RT}{M}$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

அல்லது $M = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_0}$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இம்முறையைக் கொண்டு எளிதில் பேரளவு மூலக் கூறுகளின் மூலக் கூறெடையெண்களைக் கணக்கிடலாம்.



படம் 25.
ஊடுபரவல் மானி

மேனிலை மைய விலக்கு விசைப் பொறி, (Ultracentrifuge), *தொங்கல் கரைசல்களிலிருந்து வீழ்படிவாதல்* (Sedimentation of suspensions)

கூழ்நிலைப் பொருள் கரைசால்களில் நீண்ட காலத்திற்குப் பிறகு, சிறிது சிறிதாக அடியில் திடப்பொருள் படியத் தொடங்கும். இப்படிப் படியும் வேகம் மிகவும் குறைவாயிருப்பினும், அதை அளந்து கரைசாலிலுள்ள துகள்களின் பருமன் மற்றும் எடை இவைகளைக் கணக்கிட்டு விடலாம். கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு அதற்குப் பயன்படுகிறது.

$$\nu = \frac{2r^2 g\,(\rho - \rho m)}{9\eta} = \frac{dx}{pt}$$

v = துகளின் வீழ்படிவு வேகம்

r = துகளின் ஆரம்

g = புவி ஆற்றல்

ρ = பிரிகை நிலைப் பொருளின் அடர்த்தி

ρm = ஊடகத்தின் அடர்த்தி

η = ஊடகத்தின் பாகுநிலை

$\frac{dx}{dt}$ = x என்னும் ஒரு புள்ளியில், துகளின் வேகம்

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிற்கு, x_1 இல் t_1 ஆகவும், x_2 வில் t_2 வாக வும் கொண்டு தொகை கண்டால்

$$(x_2 - x_1) = \frac{2\pi^2 g\ (\rho - \rho m)\ (t_2 - t_1)}{9\rho}$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இச்சமன்பாட்டில் π-ஐத் தவிர மற்றெல்லாவற்றையும் அளந்தறியலாம் ஆகையால், π, அதாவது துகளின் ஆரத்தைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

தொங்கலில் நிற்கும் துகள்கள் பருமனில் ஒரு அளவிற்கு மேல் பெருத்திருந்தால்தான் புவிஆற்றலினுல் வீழ்படிவாகும். இல்லையேல் அவைகள் படிவதற்கு வெகு நாட்களாகும் ஆகை யால் இத்துகள்களைப் படியவைப்பதற்கு மேநிலை மையவிலக்கு விசைப்பம்பு பயன்படுகிறது. இந்த யந்திரமானது சாதாண மையவிலக்கு பொறி போல்தான் வேலை செய்கிறது. இந்த யந்திரத்தில் புவி ஆற்றலுக்கு மாற்ருக மையவிலக்கு விசை (Centrifugal force) பயன்படுகிறது. இதற்காகத் தனிச்சிறப் புடன் செய்த குழாய்களில் கரைசல்களை வைத்து சுற்றும் பொழுது புவி ஆற்றலைவிட சுமார் 10 லட்சம் மடங்கு அதிக ஆற்றலுடன் இத்துகள்கள் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. இச் சூழ்நிலைகளில் மிக நுண்ணிய துகள்களைக் கொண்டு கரைசால் களிலிருந்தும்கூட எளிதில், குறைந்த கால அளவில் அவைகளை வீழ்படிவாக்க இயலும். இவ்வியந்திரம் சுழன்று கொண்டி ருக்கும் பொழுதே கரைசாலை நிழற்படமெடுத்து துகள்கள் படியும் வேகத்தைக்காண முடியும். புவி ஆற்றலுக்கு மாருக மைய விலக்கு விசையைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, மேலே கொடுத்திருக்கும் சமன்பாட்டை கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\pi^2 w^2 x\ (\rho - \rho m)}{9\eta}$$

முன்போலவே இங்கும் இச்சமன்பாட்டிலிருந்து 'ா' இன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு விடலாம். துகளை உருண்டை வடிவுள்ள தாகக்கொண்டு அதன் அடர்த்தியிலிருந்தும், ஆரத்திலிருந்தும் மூலக்கூறெடையைக் கணக்கிட்டுவிடலாம். இம்முறைக்குப் படிதல்வேகமுறை (Sedimentation Velocity) எனப்பெயர்.

படிதல் சமநிலை முறை (Sedimentation Equilibrium Method)

ஓர் கரைசாலை மேநிலை மையவிலக்கு விசைப்பொறியிலிட்டு நீண்டநேரம் சுழற்றினால், கரைசாலிலுள்ள பிரிகைநிலைப் பொருள் வீழ்படிவாகாமல் நிற்கும் நிலை ஒன்று உருவாகும். இந்நிலையில் வீழ்படிவாகும் பொருளின் வேகத்திற்கும், அடியில் தங்கியிருக்கும் பொருளிலிருந்து துகள்கள் வெளியேறி கரைசாலில் கலந்து நிற்கும் வேகத்திற்கும் ஒரு சமநிலை உண்டாகிறது. இவ்விரண்டு வேகங்களையும் சமப்படுத்தி, துகள்கள் கரைசாலில் பல பாகங்களிலும் எவ்வகையில் பரவி நிற்கின்றன என்று கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்

$$loge\,\frac{c_2}{c_1} = \frac{Mw^2\,(\rho-\rho m)\,(x_2^2-x_1^2)}{2RT\rho}$$

c_1, c_2 என்பன கரைசாலில் x_1, x_2 என்ற உயரங்களிலுள்ள துகள்களின் அடர்வுகளாகும்.

'w' என்பது இயந்திரத்தின் திசைகோண வேகம்.

புரதப்பொருள்கள் மற்றும் உயிரியல் பொருள்கள் பல வற்றிற்கும் இவ்வகையில் மூலக்கூறெடை எண்கள் கண்டு பிடிக்கப்படுகின்றன.

7. வெப்ப வேதியியல்

தனித்து விடப்பட்ட அமைப்புக்களில் புறத்தூண்டுதல் இன்றித் தானே இயங்கும் அல்லது மீள் தன்மையற்ற வினைகளுக்கு உள்ள நிபந்தனைகளாக என்ட்ரோபி மாற்றங்களும் கிளாசியஸ் அவர்களின் சமனற்ற முடிவும் (Clausius inequality and entropy changes as criterian of the direction of spontaneous processes in isolated system)

இரண்டாவது புத்தகத்தின் கடைசியில் என்ட்ரோபியைப் பற்றி எளிய சில கருத்துக்களைப் பார்த்தோம். இப்பொழுது மேலும் சில கருத்துக்களை ஆராய்வோம். முதலாவதாக மீள் தன்மையற்ற வினைகளுக்கு என்ரோபி மாற்றங்கள் எவ்வாறு நிகழ்கின்றன எனப்பார்ப்போம். இதை விளக்குவதற்கு ஒரு சீர்மை வாயுவை (Ideal gas) உதாரணமாகக் கொள்வோம். இவ்வாயுவை நிலையான வெப்பநிலையில் வெளியுதவியின்றித் தானே வெற்றிடத்தில் பருமப் பெருக்க மேற்கொள்வதாக வைத்துக்கொள்வோம். இம்மாற்றத்தில் வெப்பம் உட்கொள்ளவோ, வெளிப்படவோ இல்லை. அதாவது சுற்றுப்புறத்திலிருந்து வெப்பம் உட்படவோ, அல்லது வெளிப்படவோ இல்லை. ஆகவே சுற்றுப்புறத்தின் என்ரோபியில் மாற்றம் இல்லை. ஆயினும் வாயுவின் பருமன் V_1-இல் இருந்து V_2-வுக்குக் கூடியிருப்பதால் அதன் என்ட்ரோபி கூடி இருக்கிறது. ஓர் அமைப்பின் என்ட்ரோபி அதன் வெப்பநிலை, மற்றும் அழுத்த நிலை, பருமன் இவைகளைப் பொறுத்திருக்குமேயல்லாது அவ்வமைப்பின் முந்திய நிலையை அல்ல. வாயுவின் பருமன் அதிகப்பட்டிருப்பதால் அதன் என்ட்ரோபி எவ்வளவு கூடியிருக்கிறது என்பதைக் கீழே காணும் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\Delta S = R \, loge \frac{V_2}{V_1} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

அமைப்பினுடையதும், சுற்றுப் புறத்தினுடையதுமான என்ட்ரோபியின் மதிப்பு ΔS அளவு கூடி இருப்பதை இச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. நாம் எடுத்துக்கொண்ட உதாரணத்தில் வெளிப்புறத்தின் என்ட்ரோபியில் மாற்ற மில்லை. இங்கு V_2 என்பது V_1 ஐவிடப் பெரியதாகையால் அதாவது பருமப் பெருக்கம் ஏற்படும் பொழுது ΔS இன் மதிப்பு நேர்க்குறியுள்ளதாகும். சம வெப்பநிலையில் ஓர் சீர்மை வாயு வெளியுதவியின்றித் தானே பருமப் பெருக்கமெடுத்தால் அவ்வாயு மற்றும் சுற்றுப்புறம் இவைகளின் என்ட்ரோபியின் மதிப்பு அதிகரிக்கும். இதே வாயுவை உராய்வு (Friction) இல்லாத உந்து தண்டை நகர்த்த வைப்பதன் மூலம் அதன் பருமனை V_1 இல் இருந்து V_2 வுக்கு மிகமிகக் குறைவான வேகத்திலும், மீள் தன்மையோடும் பெருக்க விடமுடியும். இம்மாற்றத்தில் வெளி அழுத்தம், வாயுவின் அழுத்தத்தைவிட மிகமிகச் சிறிய அளவு குறைவாயிருக்கும். இப்படிச் செய்தால் வாயு வெளி வேலை செய்வதால் q காலரிகள் வெப்பத்தைச் சுற்றுப் புறத்திலிருந்து உட்கொள்ளும். இவ்வெப்பம் மீள் தன்மையுடன் உட்கொள்ளப்படுவதால், அமைப்பின் என்ட்ரோபி உயர்வு $\frac{q}{T}$ ஆகும். சுற்றுப் புறத்திலிருந்து q காலரிகள் வெப்பத்தை எடுத்து விட்டபடியால் சுற்றுப்புறத்தின் என்ட்ரோபி $\frac{q}{T}$ அளவு குறையும். ஆகவே அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறம் இரண்டையும் எடுத்துக்கொண்டால் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யமாகிறது. சீர்மை வாயுவை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு கிடைத்த மேலே காட்டிய முடிவுகள் பொதுவாக எல்லா அமைப்புகளுக்கும் பொருந்தும். ஆகவே தானே இயங்கும், அதாவது மீள் தன்மையற்ற வினைகள் நிகழும்பொழுது அவ்வமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறம் இவைகளினுடைய என்ட்ரோபியின் மதிப்பு கூடுகிறது என்றும், ஆனால் வெப்ப இயக்க இயலில் கண்டபடி மீள் தன்மையோடு இயங்கும் மாற்றங்களில் என்ட்ரோபியின் மதிப்பு மாறுவதில்லை எனவும் தெரிகிறது.

T என்னும் நிலையான வெப்ப நிலையில் ஒரு மீளும் தன்மையற்ற அமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். இவ்வினையில் q_{irr} என்பது அமைப்பு சுற்றுப் புறத்திலிருந்து உட்கொண்ட வெப்பத்தின் அளவு எனக் கொள்வோம். அம்மாற்றத்தினாலேற்பட்ட Δ^s என்னும் என்ட்ரோப்பி உயர்வு, இம் மாற்றம் மீளும் தன்மையுடைய தாயினும் சரி, மீளும் தன்மையற்ற தாயினும்

சரி ஒரே அளவாகத்தான் இருக்கும். ஏனெனில் என்ட்ரோபி மாற்றம் அமைப்பின் நிலையைப் பொறுத்து தான் இருக்குமே ஒழிய அந்நிலையை அடைய எந்த வழி பயன் படுத்தப்பட்டது என்பது அல்ல. சுற்றுப் புறத்தின் என்ட்ரோபி மாற்றத்தை மீண்டும் தொடக்கத்திலுள்ள நிலைக்கு மீளும் தன்மையோடு மாறுவதாகக் கொண்டு கணக்கிட்டு விடலாம். T° வெப்ப நிலையில் மீள் தன்மையுடன் q_{irr} அளவு வெப்பத்தை ஊட்டுவதன் மூலம் சாதித்து விடலாம். அதாவது என்ட்ரோபியின் மதிப்பை q_{irr}/T அளவு அதிகப் படுத்த வேண்டும். இந்த மாற்றத்தினால் சுற்றுப்புறத்தின் என்ட்ரோபியின் மதிப்பு $-q_{irr}/T$ அளவு மாறி இருக்கிறது. நாம் எடுத்துக் கொண்ட வினை மீள் தன்மையற்ற தாகையால் அமைப்பு மற்றும் அதன் சுற்றுப்புறம் ஆகியவைகளின் மொத்த என்ட்ரோபியின் மதிப்பு அதிகரித்திருக்க வேண்டுமாகையால் $\Delta S - \frac{q_{irr}}{T} > \theta$ அல்லது $T\Delta S > q_{irr}$.

அதாவது வெப்ப இயக்க இயல் தத்துவப்படி நிலையான வெப்ப நிலையில் மீள் தன்மையற்ற வினையில், அமைப்பு எவ்வளவு வெப்பத்தை உட்கொள்ளுகிறதோ அது என்ட்ரோபி உயர்வு வெப்ப நிலை இவற்றின் பெருக்குத் தொகையைவிடக் குறைவாயிருக்கும். அடுத்து மீள் தன்மையுள்ள வினையில் இரு அளவுகளும் சமமாய் இருக்கும். அதாவது $\Delta S = \frac{q_{irr}}{T}$ அமைப்பை மட்டும் எடுத்துக் கொண்டால் மீக நுண்ணிய அளவு மாற்றம் நிகழும் பொழுது, மேலே சொன்ன முடிவுகளைக் கீழ்க் கண்ட முறையில் காட்டலாம்.

$$T\,dS \geq dq$$

அதாவது அதிகமாக என்று காட்டும் குறி $>$ மீள் தன்மையற்ற மாற்றத்தைக் குறிப்பதற்கும் சரிசமம் என்ற குறி $=$, மீள் தன்மையுள்ள மாற்றத்தைக் குறிப்பதற்கும் பயன்படுகின்றன. இச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு எந்த வினையும் தானே நடைபெறுமா அல்லது நடைபெறாதா என அறியலாம்.

இரண்டாவது புத்தகத்தில் என்ட்ரோபியையும், இயல்பு ஆற்றலையும் ஒன்று படுத்தும் சமன்பாட்டைப் பார்த்தோம். அதாவது $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$...... ... ... (2) என்னும் சமன்பாட்டை பக்கம் 245ல் கண்டோம். இச்சமன்பாட்டை மேலும் சிறிது ஆராய்வோம். இதே சமன்பாட்டை

$F = H - TS$ என்றும் எழுதலாம். ... ... (3)

மற்றும் $H=E+PV$ ஆகையால் ... ... (4)

$$F=E+PV-TS \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (5)$$

என்று எழுதலாம்.

இதை வகையிடும் பொழுது

$$dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \ldots \quad \ldots \quad (6)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

முதல் விதியின்படி

$\partial q = \partial E + \partial w$ ஆகையால் ... ... (7)

வெளிவேலை செய்வது பருமப் பெருக்கத்தினுல் மட்டுமென்று கொண்டால்

$$\partial q = dE + PdV \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (8)$$

இப்பொழுது நாம் ஆராய்ந்து கொண்டிருக்கும் வினை மீள் தன்மையுடையதாகக் கொண்டால் P என்பது அமைப்பின் அழுத்தமெனவும், $\frac{\partial q}{T} = S$ ஆகையால் ∂qவுக்குப் பதிலாக TdS எனவும் கொள்ளலாம். ஆகவே

$$TdS = dE + PdV \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (9)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

6-வது சமன்பாட்டையும், 9-வது சமன்பாட்டையும் ஒன்று படுத்தினுல்

$$dF = VdP - SdT \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. முதலாவதாக அழுத்த நிலை மாருத அமைப்பாய் இருப்பின் $dP=O$ ஆகையால்

$$dF = -SdT \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (11)$$

அல்லது $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S$ ... ... (12)

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

அடுத்து வெப்பநிலை மாருது இருக்கும் அமைப்பில் $dT=0$ ஆகையால் $dF=VdP$ ... ... (13)

அல்லது

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (14)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

வெப்ப நிலை மாருதிருக்குக் அமைப்பில் கணிசகான அளவு வினை நடந்தேறுவதாகக் கொண்டால் மேலே காட்டிய 14வது சமன்பாட்டை P_1, P_2 ஆகிய இரு அழுத்த நிலைகளுக் கிடையே தொகையிட்டால் (Integrate)

$$F_2 - F_1 = \Delta F = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (15)$$

ஒரு அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றல் என்பது அதன் நிலையைப் பொறுத்தது ஆகையால், அவ்வமைப்பு மீள்தன்மையுள்ளதாயினும் சரி, அல்லது மீள் தன்மையற்ற தாயினும் சரி, அழுத்தநிலை P_1 இல் இருந்து P_2வுக்கு மாறும் பொழுது ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தை இச்சமன்பாடு குறிக்கிறது.

ஆனல் அமைப்பின் வெப்ப நிலை மாருதிருக்க வேண்டும். மற்றும் அழுத்தத்திலேற்பட்ட மாற்றத்தினுல் உண்டான பருமப் பெருக்கத்தினுல் மட்டுமே வெளிவேலை நடந்திருக்க வேண்டும் என்ற இரண்டு கட்டுப்பாடுகளும் உள்ளன.

15வது சமன்பாட்டில் வாயுவின் பருமன் அழுத்தத்தைப் பொருத்த தாகையால் ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவை எடுத்துக் கொண்டால்

$$\Delta F = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (16)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இங்கு R, T இரண்டும் மாறிலிகளாகையால் ஒரு மோல் சீர்மை வாயு, நிலையான வெப்ப நிலையில், அழுத்தத்தில் மாற்றம் நிகழும் பொழுது

$$\Delta F = RT \log e \frac{P_2}{P_1} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (17)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

தானே இயங்கும் அமைப்புகளும், மீள் தன்மையுள்ள அமைப்புகளும் (Condition for spontaneous changes and Equilibrium)

$TdS \geq \partial q$ என்ற சமன்பாட்டை முதலாவது விதியின்படி $\partial q = dE + PdV$ என்ற சமன்பாட்டுடன் இணைத்தால்

$$TdS \geq dE + PdV \qquad \ldots \qquad (18)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இங்கு > என்ற குறி தானே இயங்கும் வினைகளுக்கும், = என்ற குறி மீள் தன்மையுள்ள வினைகளுக்கும் பொருந்துகின்றன.

இந்த சமன்பாட்டை வேது சமன் பாட்டுடன் இணைத்தால்

$$dF \leq VdP - SdT \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (19)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

ஆகவே வெப்ப நிலை, அழுத்த நிலை இரண்டும் மாருதிருக்கும் பொழுது, அதாவது dTயும், dPயும் பூஜ்யமாயிருக்கும் பொழுது

$$(\partial F)_{T,\,P} \leq 0 \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (20)$$

இங்கு < குறையைக் காட்டும் குறி தானே இயங்கும் வினைகளுக்குப் பொருந்தும்.

கணிசமான அளவு வினை நடந்தேறினுல்

$$(\Delta F)\ T,\ P \leq 0 \ldots\ldots\ldots(21)$$

எனக் குறிப்பிடலாம்.

இந்தச் சமன்பாட்டின்படி மாருத அழுத்த நிலை மற்றும் வெப்ப நிலைகளில் பௌதிக மாற்றமாயினும் சரி, வேதி மாற்றமாயினும் சரி, தானே இயங்குவதாயிருந்தால், இயல்பு ஆற்றலின் ஏற்றம், பூஜ்யத்தை விடக் குறைவாயிருக்கும் எனத் தெரிகிறது. அதாவது இயல்பு ஆற்றல் எதிர்க் குறியைத் தாங்கி நிற்கும். மாருத வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் தானே இயங்கும் வினை, நிகழ்ந்தால் அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றலில் குறைவு ஏற்படும். மேலே சொன்ன வினையில் வெளிவேலை. பருமப் பெருக்க மாகத்தான் இருக்க வேண்டும். வெப்ப இயக்க இயலின் தத்துவப்படி இது மீள் தன்மையுள்ள வினையாயிருப்பின் மேற் சென்ன சூழ்நிலைகளின் அமைப்பு இயல்பு ஆற்றலில் மாற்றம் இருக்காது. பௌதிக வேதியியலில் இந்த முடிவு மிக முக்கியமாகும்.

வெப்ப இயக்க இயலின் தத்துவப் படி, தானே இயங்கும் வினைகளுக்கு, அவ்வமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறம் இவைகளின் என்ட்ரோபி அதிகரிக்கும். இம்முடிவை எளிய வகையில் மாற்றி நிலையான வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் உடைய அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கொண்டு கண்டறியலாம் எனப் பார்த்தோம். குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையிலும், வெப்ப நிலையிலும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தை எளிதில் அளந்தறிய முடியுமாகையால் இம்முடிவு பெரிதும் பயன்படுகிறது.

ஒரு இயக்கச் சமநிலையின் பௌதீக குணங்களை மாற்றுமல் இருந்தால், அவ்வமைப்பு சமநிலைத் தன்மையிலிருந்து மாறுவதில்லை. ஆகவே நிலையான அழுத்தமும் வெப்ப நிலையிலும் உள்ள இயக்கச் சமநிலையின் இயல்பு ஆற்றல் குறைந்த பட்ச (minimum) நிலையிலுள்ளது. ஏனெனில் அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றல் இதைவிடக் குறைய முடியாது. கணித விதிப்படி ஒரு அமைப்பு குறைந்த பட்ச நிலையில் இருக்கும் பொழுது அதன் சமநிலையை மிகச் சிறிய அளவு மாற்றினுல் அதன் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் அடைவதில்லை. அதாவது மேலேகூறிய மாற்றத்திற்கு $\Delta F=0$. இந்த முடிவு நாம் முன்னுல் 21 ஆவது சமன்பாட்டில் கண்ட முடிவுடன் ஒத்திருக்கிறது.

சீர்மை வாயுக்கலவையின் என்ட்ரோபி மதிப்பு (Entropy of mixing for ideal gases)

பொதுவாக வாயுக்கள் ஒன்றேடொன்று கலக்கும் பொழுது என்ட்ரோபியினுடைய மதிப்பும் மாறும். சீர்மை வாயுக்கள் ஒன்றேடொன்று கலக்கும் பொழுது நிகழும் என்ட்ரோபி மாற்றமான ΔSm-இன் மதிப்பை எளிதில் கணக்கிடலாம். n_1 மோல் அளவு ஒரு வாயுவையும் n_2 மோல் அளவு மற்றொரு வாயுவையும் கலப்போம். முதல் வாயுவின் அழுத்தம் p_1 ஆகவும், இரண்டாவது வாயுவின் அழுத்தம் p_2 ஆகவும் கொள்வோம். இரண்டு வாயுக்களையும் கலந்த பிறகு கிடைக்கும் கலவையில் முதல் வாயுவின் பகுதியழுத்தம் P_1 ஆகவும் இரண்டாவது வாயுவின் பகுதியழுத்தம் P_2 ஆகவும் கொள்வோம். வெப்ப நிலை மாருமலிருந்தால் அழுத்தம் மட்டும் மாறுவதாலேற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கீழ்வரும் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\Delta S_1 = -n_1 \, R \, loge \frac{P_1}{P_1}$$

$$= n_1 \, R \, loge \frac{p_1}{p_1}$$

இரண்டாவது வாயுவிற்கு,

$$\Delta S_2 = n_2 \, R \, loge \frac{p_2}{p_2}$$

ஆகவே இரண்டும் சேர்த்து மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் கீழ்வருமாறு.

$$\Delta Sm = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= n_1 \, R \, loge \frac{p_1}{p_1} + n_2 \, loge \frac{p_2}{p_2}$$

டால்ட்டனின் பகுதி அழுத்த விதியின்படி

$$P_1 = N_1 Pt; \quad P_2 = N_2 Pt$$

இங்கு N_1, N_2 ஆகியவை, கலவையில் இரண்டு வாயுக்களின் மோல் பின்னங்களாகும் (Mole fraction). Pt என்பது வாயுக் கலவையின் மொத்த அழுத்தமாகும். ஆகவே

$$\Delta Sm = n_1 R \, loge \frac{p_1}{N_1 Pt} + n_2 R \, loge \frac{p_2}{N_2 Pt}. \text{ இங்கு } p_1 = p_2 = Pt$$

எனக்கொண்டால், அதாவது இவ்வழுத்தங்களின் அளவு இச் சமன்பாட்டின்படி இருந்தால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\Delta Sm = -(n_1 R \, loge \, N_1 + n_2 R \, loge \, N_2)$$

இச்சமன்பாட்டின்படி ΔSm-இன் மதிப்பு, வெப்ப நிலையைப் பொருத்திருக்கவில்லை. மற்றும் N_1, N_2 ஆகியவை ஒன்றுக்கும் சிறிய பின்னங்களாகையால் ΔSm-இன் மதிப்பு நேர்க் குறியைக் கொண்டதாக இருக்கும். ஆகவே, வாயுக்களைக் கலக்கும் பொழுது என்ட்ரோபியின் மதிப்பு உயருமெனத் தெரிகிறது.

நிலைமைச் சமநிலை — நிலைமை விதியை எளிய முறையில் தருவித்தல் (Phase equilibria — Simple derivation of phase rule)

நிலைமை விதியைத் தருவித்தலுக்கு முன், வெப்ப இயக்க இயலில் வரும் இரண்டு முக்கியமான கருத்துக்களைத் தெரிந்து கொள்ள வேண்டும். ஒன்று பகுதி மோலார் குணங்கள் (Partial Molar Properties), இரண்டு வேதி அழுத்தம் (Chemical Potential).

முதலாவதாக, E, F, S போன்ற புற இயல்பு பண்புகளின் (Extensive properties) அளவு, அமைப்பின் பல கூறுகளின், அளவுகளையும், அழுத்த நிலை, வெப்பநிலை போன்ற அமைப்பின் நிலைகளையும் பொறுத்திருக்கும். X-என்பது மேலே சொன்ன புற இயல்பு பண்புகளில் ஒன்று என்று வைத்துக் கொண்டால், அமைப்பின் சிறு மாற்றம் அதாவது dx என்பது வரையறுக்கப் பட்ட வகையளவு (Exact differential) ஆகும். n_1 மோல்கள் ஒரு கூறும் n_2 மோல்கள் மற்றொரு கூறும் இவ்வமைப்பில் இருப்பதாகக் கொள்வோம். பகுதி மோலார் அளவையை (Partial Molat Quantity) உருவகப்படுத்திப் பார்ப்போம். மாருத அழுத்த நிலையிலும் வெப்ப நிலையிலும் ஒரு மோல் அளவுள்ள ஒரு கூறை ஏராளமான அளவுள்ள அமைப்பில் சேர்க்கும்

பொழுது அத்த அமைப்பின் இயைபு (Composition) மாற்ற மடையாத நிலையில் இப்பகுதி மோலார் அளவையின் அளவு கூடும். இதைக் கணிதமுறையில் காட்டினுல்

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial n_1}\right)_{n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial n_2}\right)_{n_2} dn_2 + \ldots\ldots\ldots(1)$$

பொதுவாக பகுதி மோலார் அளவைகளை மேலே ஒரு கோடிட்டுக் காட்டுவது வழக்கம். உதாரணமாக $\bar{x}_1$ என்பது முதற் கூற்றின் பகுதி மோலார் அளவையாகும். ஆகவே குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலை, அழுத்த நிலை, இயைபு அளவு ஆகிய நிலைகளில்

$$\bar{x}_1 = \left(\frac{\partial x}{\partial n_1}\right)_{n_1} ; \quad \bar{x}_2 = \left(\frac{\partial x}{\partial n_2}\right)_{n_2}$$

1வது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$dx = \bar{x}_1\, dn_1 + \bar{x}_2\, dn_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

இதைத் தொகையாக்கல் (Integration) செய்தால்

$$x = n_1\, \bar{x}_1 + n_2\, \bar{x}_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

J. வில்லார்ட் கிப்ஸ் (J. Willard Gibbs) என்பவர் முதன் முதலில் பயன்படுத்தியதை ஆதாரமாகக் கொண்டு பகுதி மோலார் இயல்பு ஆற்றலை (Partial molar frequency), வேதி அழுத்தம் (Chemical potential) என வழங்குகிறோம். இதை μ என்ற எழுத்தால் குறிப்பது வழக்கம்.

நிலைமை விதியை, வெப்ப இயக்க இயலின் உதவிகொண்டு கண்ட முடிவாகிய $(\triangle F)$ T, P = O (சமநிலைக்கு மட்டும் பொருந்தும்) என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி அடையலாம். சம நிலையில் சிறு மாற்றம் செய்தால் அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றலில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை என நமக்குத் தெரியும். ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் இரண்டும் அதற்கு மேற்பட்ட கூறுகளும் பல அளவுகளில் இருக்கு மாதலால், இங்கு பகுதி மோலார் இயல்பு ஆற்றலைத்தான் பயன் படுத்த வேண்டும். அதாவது μ என்ற வேதி அழுத்தத்தைத்தான் பயன்படுத்த வேண்டும். இரண்டாவது சமன்பாட்டில் கண்ட x-ஐ, இயல்பு ஆற்றலாகக் கொண்டால் $dF = \mu_1\, dn_1 + \mu_2\, dn_2$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இங்கு நாம் எடுத்துக்கொண்டது ஒரு நிலைமையில் இரண்டு கூறுகள் உள்ள அமைப்பாகும். பொதுவாக C கூறுகள் இருப்பின் இச்சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots\ldots + \mu_c dn_c$$

சமநிலையில் $= dF = O$

ஆகையால்

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots\ldots + \mu_c dn_c = O$$

ஆகிறது. பொதுவாக நோக்கும் பொழுது $\Sigma \mu i dni = O$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. அடுத்து நிலையான வெப்ப நிலை, அழுத்த நிலைகளில் உள்ள a, b ஆகிய இரு சமநிலையிலுள்ள நிலைமைகளை எடுத்துக் கொள்வோம். a என்ற நிலைமையிலிருந்து i என்னும் கூறை, சிறிதளவு அதாவது dni மோல்களை, b என்னும் நிலைமைக்கு மாற்றுவோம். முதலில் அக்கூறின் வேதி அழுத்தம் $\mu i\,(a)$ வாகவும், இடம் மாறியவுடன் அதன் வேதி அழுத்தம் $\mu(i)b$ எனவும் கொள்வோம். a என்னும் நிலைமையின் இயல்பு ஆற்றல் $+\mu i(b)\; dni$ அளவு மாறுகிறது. ஆகமொத்தம் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் $dF = -\mu i(a)\; dni + \mu i(b)\; dni = O$ அமைப்பு சமநிலையில் இருப்பதால் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் பூஜ்யமாகிறது. ஆகையால் $\mu i(a) = \eta i(b)$ அதாவது i என்னும் கூறின் வேதி அழுத்தம் இருநிலைமைகளிலும் சமமாயிருக்கிறது. இந்த முடிவு பல நிலைமைகள் சமநிலை அமைப்பிற்குப் பொருந்தும். வெப்ப நிலை, அழுத்த நிலை ஆகியவை மாறாதிருக்கும்பொழுது, சமநிலையில் உள்ள ஒரு அமைப்பில் ஏதாவது ஒரு கூறின் வேதி அழுத்தம், அவ்வமைப்பிலுள்ள எல்லா நிலைமைகளிலும் சமமாக அமைந்திருக்கின்றது.

சமநிலையிலுள்ள ஒரு அமைப்பில், ஒரு நிலையிலுள்ள பொருளின் மொத்த அளவு எவ்வளவு இருப்பினும் அதனுல் கவலை இல்லை. ஆனுல் அப்பொருளின் இயைபைத்தான் (Composition) கவனிக்க வேண்டும். உதாரணத்திற்கு ஒரு பூரிதக் கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். பூரிதக் கரைசலும் கரைபொருளும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை அழுத்த நிலைகளில் சமநிலையில் இருக்கும் வரை பூரிதக் கரைசல் எவ்வளவு பருமனளவு இருப்பினும் சரி, அல்லது திடப்பொருள் அடியில் எவ்வளவு தங்கி இருப்பினும் சரி கரைசல் இயைபு (Composition) ஒரே சீராகத்தான் இருக்கும். ஏதாவது ஒரு நிலைமையில் உள்ள கூறுகளின் எண்ணிக்கை C எனக் கொள்வோம். இக் கூறுகளின் இயைபை (Composition) வரையறுப்பதற்கு (C—1) எண்ணளவுள்ள அடர்வுத்தொடர்கள் (Concentration terms)தேவைப்படும். ஏனெனில் அமைப்பின் கூறுகளில் ஒன்றைத் தவிர மற்றவைகளைப் பற்றித் தெரிந்தால், மொத்தத்திலிருந்து கழித்து அந்த ஒன்றைப் பற்றியும் கண்டுகொள்ளலாம். ஆதலால் P நிலைமை

கள் உள்ள ஒரு அமைப்பில் P(C—1) எண்ணளவுள்ள அடர்வுத் தொடர்களைப் பற்றித் தெரிந்து இருந்தால் இயைபைப் பற்றி முழு விபரமும் அறியலாம். இயைபைத் தவிர வெப்ப நிலை, அழுத்த நிலை ஆகியவைகளும் தெரிய வேண்டும். புவி ஆற்றல் (Gravitational force) மற்றும் பொருள்களின் புறப்பரப்பு விசை (Surface forces) இவைகளுக்குட்படாத அமைப்பாயிருந்தால் தானே மாறும் தன்மைகள் மொத்தம் P(C—1)+2 ஆகும். மற்றும் ஒரு கூறின் வேதி அழுத்தம் சமநிலையிலுள்ள எல்லா நிலைமைகளிலும் சமமாயிருக்க வேண்டும் என்று முன்பே கண்டோம். ஆகவே

$$\mu_1(a) = \mu_1(b) = \ldots\ldots = \mu_1 P$$

$$\mu_2(a) = \mu_2(b) = \ldots\ldots = \mu_2 P$$

$$\mu_c(a) = \mu_c(b) = \ldots\ldots = \mu_c P$$

என்ற சமன்பாடுகள் P நிலைமையிலுள்ள C கூறுகளுக்கும் பொருந்தும். மேலே காட்டியிருக்கும் ஒவ்வொரு வரியிலும் (P—1) சமன்பாடுகள் உள்ளன. அவை ஒன்றுக்கொன்று சம்பந்த மில்லாதவைகளாகும். ஆகவே மொத்தச் சமன்பாடு களின் எண்ணிக்கை C(P—1) ஆகும். சம நிலையிலுள்ள இவ் வமைப்புக்குள்ள மொத்த "தானே மாறும் தன்மைகளாவன"

$$[P(C-1)+2] - [C(P-1)] = C-P+2$$

ஆகவே இந்த அமைப்பை முழுமையாக வரையறுப்பதற்கு (C—P+2) எண்ணளவுள்ள தானே மாறும் தன்மைகளை உறுதிப்படுத்த வேண்டும். இதுதான் அமைப்பின் கட்டின்மை எண் (Degree of Freedom) என்பதாகும். ஆகையால் F=C—P+2 என்னும் நிலைமை விதியை இந்தச் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்ருவது விதி (The Third Law of Thermodynamics)

இரண்டாவது புத்தகத்தின் கடைசியில் ஒரு வினையின் இயல்பு ஆற்றலையும், என்தால்பியையும், என்ட்ரோபி மாற்றத்தையும் ஒன்றுபடுத்திக் கீழ்க்கண்டவாறு ஒரு சமன்பாட்டைப் பார்த்தோம்.

$$\Delta E = \Delta H - T\Delta S$$

இங்கு வெப்ப நிலையான T என்பது மாறிலியாகிறது. இதில் ஈடுபட்டுள்ள பொருட்கள் எல்லாம் நியம நிலை (Standard state)

யில் இருந்து, வெப்ப நிலை T° ஆக இருந்தால், மேற்கண்ட சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

பல வினைகளில் நியம நிலை என்தால்பி மாற்றங்களை கலோரி மீட்டர் முறையைக்கொண்டு கண்டு பிடிக்கலாம். ஆகவே என்ட்ரோபி மாற்றங்கள் எவ்வளவு எனத் தெரிந்தால், இயல்பு ஆற்றல் மாற்றங்களைக் காண ஒருவழி உண்டாகிவிடுகிறது. ஒரே பக்கமாக முழுமையும் செயல்படும் செயல்களுக்கு இவ்வழி குறிப்பாக நன்கு பயன்படும். இப்படிப்பட்ட வினைகளுக்கு சமநிலை மறிலிகளைக் கணக்கிடுவது இயலாதாகையால் ΔF°இன் மதிப்பையும் சோதனையில் கண்டறிய முடியாது.

நியம நிலைகளிலுள்ள தனிமங்கள் மற்றும் சேர்மங்களின் தனி என்ட்ரோபிகளைச் சோதனை மூலமோ அல்லது வேறு வழியிலோ கண்டறிந்தால், இப்பொருள்கள் ஈடுபடும் வினைகளில் ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றங்களைக் கணக்கிட முடியும். ஆகவே ஒரு வினையின் இயல்பு ஆற்றலை அளக்க வேண்டுமென்றால் அவ்வினையிலீடுபடும் பொருள்களின் தனி என்ட்ரோபிகளைக் கணக்கிட்டால் போதுமானது. இப்பொழுது நமது அடிப்படைப் பிரச்சினை என்னவென்றால் ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் என்ட்ரோபி பூஜ்யமாய் இருக்கும் நிலையைக் காண்பதாகும். இச் சிக்கலை, வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்றாவது விதி, தீர்த்து வைக்கின்றது. சென்ற இரண்டு விதிகளைப் போலவே இவ்விதியும் அனுபவத்தில் கண்ட உண்மையாகும். மற்றும் இவ்விதியின் படிக் கிடைத்த முடிவுகளைச் சோதனை மூலமாகவும் உறுதிப் படுத்தலாம். அவ்விதியானது

> "குற்றமற்ற படிக வடிவமுள்ள ஒரு சுத்தமான திடப் பொருளின் என்ட்ரோபி, தனி சூன்ய வெப்ப நிலையில் பூஜ்யமாகும்"

இக் கருத்து வெளியானவுடன் தனி என்ட்ரோபியைக் கணக்கிடும் முறை எளிதாகிறது. ஏனெனில் வெப்பநிலைக் கேற்ப என்ட்ரோபி மாறுவதை, சோதனைகள் வழியாகக் கண்டறியலாம். ஆகவே, ஒரு தனிமம் அல்லது சேர்மத்தின் உண்மையான என்ட்ரோபியின் அளவை நாம் விரும்பும் வெப்ப நிலையில் அளந்தறியலாம்.

வெப்பமாற்ற விபரங்களிலிருந்து என்ட்ரோபியைக் கணக்கிடுதல் (Determination of Entropy from Thermal data)

அமைப்புக்களின் வெப்ப மேற்புறத் திறனை, பருமனை நிலையாக வைத்தும், அழுத்ததை நிலையாக வைத்தும் கீழ்க் கண்ட வாறு எழுதலாம் என்று இரண்டாவது புத்தகத்தில் கண்டோம்.

அதாவது $CV = \frac{\partial qV}{\partial T}$; $Cp \frac{\partial q^{p}}{\partial_{t}}$ அல்லது

$\partial q_{v} = CVdT$; $\partial qp = CpdT$ இங்கு ∂q_{p}, ∂q_{v} என்பன முறையே நிலையான அழுத்தத்திலும், நிலையான பருமனிலும் மிகச் சிறிய அளவு மாற்றத்தில் அமைப்பு உட்கொண்ட வெப்பமாகும். இதே சூழ்நிலைகளில் என்ட்ரோபி மாற்றங்களாவன :

$$dSp = \frac{\partial qp}{T} = C_{p}\frac{dT}{T}$$

$$dS_{v} = \frac{\partial q_{v}}{T} = C_{v}\frac{dT}{T}$$

இச் சமன்பாட்டை நிலையான அழுத்தத்தில் பூஜ்ய டிகிரி வெப்ப நிலைக்கும் T° வெப்ப நிலைக்கும் இடையே தொகைப் படுத்தினுல் கீழ் வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

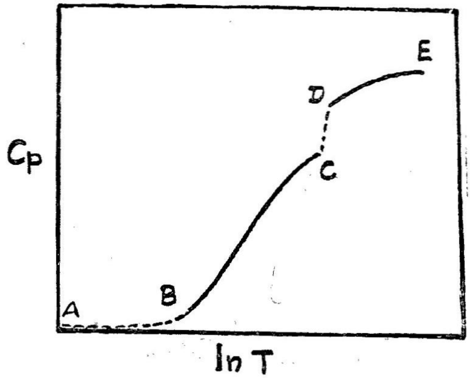
$$ST-S, = \int_{O}^{T} C_{p}\frac{dT}{T} = \int_{O}^{T} Cpd\, loge\, T$$

இங்கு ST என்பது T° வெப்ப நிலையில் என்ட்ரோபியின் மதிப்பாகும். SO என்பது தனிச் சூன்ய வெப்ப நிலையில் என்ட்ரோபியின் மதிப்பு ஆகும். Cp என்பது நிலையான அழுத்தத்தில் பொருளின் வெப்ப மேற்புத் திறனுகும். வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்ருவது விதிப்படி SO இன் மதிப்பு திடப்பொருளான படிகத்திற்கு பூஜ்யமெனக் கண்டோம். ஆகவே எந்தத் திடப் பொருளின் என்ட்ரோபியையும், எந்த வெப்ப நிலையிலும் கீழ்க் காணும் சமன் பாட்டினுல் குறிக்கலாம்.

$$S = \int_{O}^{T} C_{p}\frac{dT}{T} = \int_{O}^{T} Cp\, d\, logeT$$

சோதனை வழியாகப் பல வெப்ப நிலைகளில் அளந்தறிந்த வெப்ப மேற்புத்திறனின் மதிப்புக்களையும், வெப்ப நிலைகளையும் வரைபடத்தில் காட்டி, மோலார் என்ட்ரோபியைக் கணக்கிட்டு விடலாம். சுமார் 10° அல்லது 15° தனி வெப்ப நிலைக்குக் கீழ் பொருள்களின் வெப்ப மேற்புத் திறனைச் சரியாக அளக்க

முடியாது. அதிர்ஷ்டவசமாக குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் வெப்பமேற்புத் திறனைக் கணக்கிடுவதற்கு டிபை சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்தலாம். உண்மையில் டிபை சமன்பாட்டில் இருந்து C_v மதிப்புத்தான் நமக்குக் கிடைக்கிறது. ஆயினும் மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் C_v, C_p ஆகிய இரு அளவைகளின் மதிப்புக்களும் அனேகமாகச் சமமாய் இருக்கும். படத்தில் காட்டியிருக்கும் வரை படத்தின் உதவிகொண்டு பொருள்களின் என்ட்ரோபியின் மதிப்பை அளந்தறியலாம்.



படம் 26.

படிகத் திடப் பொருளின் என்ட்ரோப்பியை மதிப்பிடுதல்.

சோதனை வழியாகக் கண்ட முடிவுகளைக் கொண்டு Be என்னும் கோடு வரையப் பட்டிருக்கிறது. B என்னும் புள்ளி சுமார் 10°A அல்லது 150°A ஐக் குறிக்கிறது. இவ்வெப்ப நிலைக்குக் கீழ் என்ட்ரோபியின் மதிப்பைச் சரியாகச் சோதனைகள் வழியாகக் காண முடியாது. ஆகவே AB என்ற பாகம் டிபை சமன்பாட்டின் உதவி கொண்டு வரையப் பட்டதாகும். டிபை சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால் தனி சூன்ய வெப்ப நிலையை அடுத்துள்ள நிலைகளில் பொருள்களின் என்ட்ரோபி பூஜ்யத்தை நெருங்கிக் கொண்டுதான் இருக்கும்.

திடப் பொருள் வெப்ப நிலை கூடும் பொழுது எதிர் வேற்றுமை மாற்றம் (Enantio trophic change) நிகழ்ந்தால், வெப்ப மேற்புத் திறனைக் காட்டும் வரை கோடு தொடர்ச்சியாயிராது.

இடைநிலை (transition) வெப்ப நிலையில் வரைகோடு தொடர்பற்றிருக்கும்.

எடுத்துக் கொண்ட பொருள் திரவமாகவோ அல்லது வாயுவாகவோ இருந்தால், முதலில் படிக வடிவில் உள்ள பொருளுக்கு உருகு நிலையில் என்ட்ரோபியைக் கணக்கிட வேண்டும். பிறகு திரவத்தின் அதன் வெப்ப மேற்புத் திறனைக் கொண்டு கொதி நிலைவரை என்ட்ரோபியைக் கணக்கிடவேண்டும். இரண்டையும் கூட்டிவரும் அளவுடன், உரைதல், ஆவியாதல் போன்ற மாற்றங்களுக்குள்ள என்ட்ரோபியையும் கூட்ட வேண்டும். இப்படிக் கிடைக்கும் தொகைதான் வாயுவின் என்ட்ரோபியாகும்.

உதாரணமாக :

சல்பர்-டை-ஆக்ஸைடின் என்ட்ரோபி (The Entropy of Sulphur-di-oxide)

வெப்ப நிலை A°	கணக்கிடும் முறை	$\triangle S$ காலரி/-டிகிரி/-மோல்
0—15	டிபை சமன்பாட்டின்படி	0.30
15—197.64	வரை படம் வழியாக	20.12
197.64	உரைதல் 1769/197.64	8.95
197.64—263.08	வரை படம் வழியாக	5.96
263.08	ஆவியாதல் 5960/263.08	22.66
263.08—298.1	வாயுவின் நிலையான அழுத்த நிலையில் வெப்ப மேற்புத் திறன்.	1.25
	S° 298.1	58.24

8. மூலக் கூறுகளின் பௌதிக குணங்களும் அவைகளின் உள்ளமைப்பும்

(Physical Properties and Molecular Structure)

பொருள்களின் பௌதிக குணங்களில் பலவற்றை மூன்று பிரிவுகளாக்கலாம். அமைப்பினுடைய கூறுகளின் தன்மைகளை யெல்லாம் ஒன்று சேர்த்தால் கிடைக்கும் பண்புக்கு (Additive Property) அல்லது கூட்டுப் பண்பு எனப்பெயர். பொருண்மை (Mass) மற்றும் மோலார் பருமன் (Molecular Volume) ஆகியவை இவ்வகையைச் சாரும். அமைப்புப் பண்பு (Constitutive Property) என்பது மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் வரிசைப் படுத்தி யிருப்பதைப் பொறுத்தது. அவைகளின் தன்மைகளையோ அல்லது தொகைகளையோ பொறுத்தது அல்ல. பலபண்புகள் இருவகைகளையும் சார்ந்திருக்கின்றன. தொகை சார் பண்பு (Colligative Property) என்பது மூலக்கூறுகளின் தொகையை மட்டும் சார்ந்திருக்கும். அவைகளின் தன்மைகளையோ அல்லது வேறு எந்த பண்புகளையோ சார்ந்தது அல்ல. ஆவியழுத்தக் குறைவு (Lowering of vapour pressure), சவ்வூடு பரவல் (Osmotic pressure) போன்ற பண்புகள் இவ்வகையைச் சார்ந்தவை.

கொதிநிலையில் மோலார் பருமன் (Molar volume at the Boiling Point)

காப் (Kopp) என்னும் விஞ்ஞானி, திரவப் பொருள்களின் மோலார் பருமன்கள், அவைகளின் கொதி நிலைகளில் கூட்டுப் பண்புகளாகச் செயல்படுகின்றன என்று கண்டார். மூலக் கூறெடை எண் 7ஐ சூட்டுப் பருமனால் (Specific volume) பெருக்கினால் கிடைக்கும் தொகைக்கு, மோலார் பருமன் எனப்பெயர்.

அல்லது மூலக் கூறெடை எண்ணை அடர்த்தியால் வகுத்து வரும் எண்ணும்.

$$\text{மோலார் பருமன்} = Mv = \frac{M}{d}$$

புரோஃபைல் ஃபார்மேட், ஈத்தைல் அசிட்டேட், மீத்தைல் புரோப்பியோனேட் போன்ற ஐசோமர்களின் மோலார் பருமன்கள் அவைகளின் கொதிநிலைகளில் சமமாயிருக்கின்றன. அங்கக் சேர்மங்களின்படி வரிசைகளில் (homologous series) ஒவ்வொரு CH_2 தொகுப்பிற்கும் அச்சேர்மத்தின் கொதிநிலையில் மோலார் பருமனில் 22.2 க.செ.மீ கூடுகிறது என்று தெரிகிறது. ஆகவே, மோலார் பருமன் என்பது கூட்டுப் பண்பு என்று தெரிகிறது. சேர்மங்களிலுள்ள ஒவ்வொரு அணுவிற்கு முள்ள மோலார் பருமனைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடலாம். CH_2 தொகுப்பின் மோலார் பருமன் 22.2 க.செ மீ ஆனால் இத்தொகை ஒரு கார்பன் அணு, இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் மோலார் பருமன்களைக் கொண்டதாகும் எனத் தெரிகிறது. இந்த மதிப்பிலிருந்து கார்பன் அணுவிற்கும், ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கும் தனித்தனியே மோலார் பருமனைக் கணக்கிடலாம். இந்த முடிவிலிருந்து, ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் போன்ற அணுக்களுக்கும் பிற அங்ககச் சேர்மங்களுக்கும் மோலார் பருமனைக் கணக்கிடலாம். இம் முடிவுகளின்படி மோலர் பருமன் என்பது, பெரும்பாலும் கூட்டுப்பண்பாகவும் மற்றும் சிறிது அமைப்புப் பண்பாகவும் செயல்படுகிறது எனத் தெரிகிறது. ஏனெனில், ஆக்ஸிஜன் அணுவின் மோலார் பருமன், அது பிற அணுக்களுடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கும் தன்மையைப் பொறுத்திருக்கிறது.

கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் அணுக்களின் பருமன்கள் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன்...	3·7 க.செ.மீ.	ஆக்ஸிஜன் —0—	7·4 க.செ.மீ.
கார்பன்	...14·8 ,,	,, =0	12·0 ,,
குளோரின்	...22·1 ,,	பென்ஸீன் வளையம்—	15 ,,

ஈத்தைல் பென்ஸொயேட்டுக்கு ($C_6H_5COOC_2H_5$) இவ்வட்டவணையில் கொடுத்திருக்கும் தொகைகளைக் கொண்டு ஒரு மூலக்கூறுக்குக் கணக்கிடலாம்.

$$
\begin{aligned}
9C &= 9 \times 14 \cdot 8 = 133 \cdot 2\\
10H &= 10 \times 3 \cdot 7 = 37\\
-0- &= 1 \times 7 \cdot 4 = 7 \cdot 4\\
=0 &= 1 \times 12 = 12
\end{aligned}
$$

பென்ஸீன் வளையம்... $= -15$

174·6 க.செ.மீ.

இச்சேர்மத்தின் மோலார் பருமனை அதன் கொதிநிலையில் அளவெடுத்தபொழுது, சிறிதும் பிசகாமல் 174·6 க.செ.மீ. தான் கிடைத்தது, ஆகவே மோலார் பருமன் என்னும் பௌதிகப்பண்பு, சேர்மங்களில் பெரும்பாலும் கூட்டுப் பண்பாகவும், சிறிதளவு அமைப்புப் பண்பாகவும் செயல்படுவது தெரிகிறது.

பாரக்கார் (The Parachor)

மக்ளியாட் (D. B. Macleod) என்னும் விஞ்ஞானி திரவங்களின் புறப்பரப்பு இழுவிசைக்கும் (Surface tension) ν, அத்திரவத்தின் அடர்த்தி மற்றும் பூரித ஆவியின் அடர்த்தி ஆக இரண்டுக்குமுள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்மூலம் விளக்கினர். $\frac{\nu^{\frac{1}{4}}}{d_l - d_v} = c.$ இங்கு வெப்பநிலை மாருதிருந்தால் c என்பது ஒரு மாறிலியாகும். சமன்பாட்டின் இருபக்கங்களையும் M ஆல் பெருக்கினுல் (M என்பது சேர்மத்தின் மூலக்கூறெடை எண்)

$$\frac{M \nu^{\frac{1}{4}}}{d_l - d_v} = MC = P.$$

சக்டன் (Sugden) என்னும் விஞ்ஞானி, P என்பதை பாரக்கார் என அழைத்தார். திரவத்தின் அடர்த்தியுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் பொழுது ஆவியின் அடர்த்தி வெகு சிறிதாகையால், அதை விட்டுவிடலாம்.

ஆகையால், $\frac{M}{d_l} \nu^{\frac{1}{4}} = P$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

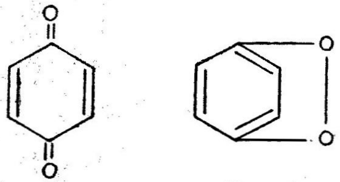
இங்கு. $\frac{M}{d_l}$ என்பது திரவத்தின் மோலார் பருமனுகும். ஆகவே, வெப்பநிலையை வேண்டிய அளவுக்கு அமைத்து, திரவத்தின் புறப்பரப்பு விசையை ஒன்ருக அமையும்படி வைத்தால், மோலார் பருமனும், பாரக்காரும் சமமாயிருக்கும். ஆகவே

ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு விசை ஒன்றாயிருந்தால், அதன் மோலார் பருமனும், பாரக்காரும் சமமாகின்றன.

பல ஐசோமர்களின் பாரக்கார்களை அளந்தறிந்து மோலார் பருமனைப் போலவே இங்கும், அணுக்களுக்கும் அவைகளின் பிணைப்புகளுக்கும் தனித்தனியே பாரக்கார்களைக் கணக்கிடலாம். கீழே கொடுத்துள்ள அட்டவணையில் பாரக்கார் மதிப்புகளைக் காணலாம்.

கார்பன்	... 7·2	நைட்ரோஜன்	...12·5
ஹைட்ரஜன்	...16·2	இரட்டைப் பிணைப்பு	...23·2
ஆக்ஸிஜன்	...20	மும்மைப் பிணைப்பு	...46·6
எஸ்டர்களில் உள்ள ஆக்ஸிஜன்	...60	ஆறுபட்டை வளையம்	... 6·1
குளோரின்	...53·8		

பாரக்கார் மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தி, குறிப்பாகச் சில சேர்மங்களின் இரண்டு வகையான அமைப்புகளில் எது சரியானது எது தவறானது எனக்கண்டறியலாம். எடுத்துக் காட்டாக, குயுனோன் (Quinone) என்னும் அங்கக சேர்மத்திற்கு, இரண்டு வகையான அமைப்புகள் இருக்கமுடியும். இவ்விரண்டு அமைப்புகளுக்கும்

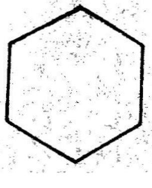


I II

படம் 27.

முறையே பாரக்கார் மதிப்புகளாவன.

I		II	
6 × 7·2	= 43·2	6 × 7·2	= 43·2
4 × 16·2	= 64·8	4 × 16·2	= 64·8
2 × 20	= 40	2 × 20	= 40
4 × 23·2	= 92.8	3 × 23·2	= 69·6
	= 6·1	2 × 6·1	= 12·2
	246·9		229·8



சோதனைமூலம் கண்டறிந்த பார்க்கார் மதிப்பு கிட்டத்தட்ட 240 ஆக இருந்ததால், குயுனோனின் அமைப்பு முதலாவதாகத்தான் இருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

மோலார் ஒளி விலகல் (Molar refraction)

ஒரு ஊடகத்திலிருந்து மற்றொரு ஊடகத்திற்கு ஒளி பாயும் பொழுது, அதன் பாதையைவிட்டு சிறிது விலகுவது எல்லோருக்கும் தெரியும். இதன் அளவைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து காணலாம். $n = \frac{\mathrm{Sin}\, i}{\mathrm{Sin}\, r}$. இங்கு n என்பது ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index), 'i' என்பது படுகோணம் 'r' என்பது விலகுகோணம் ஆகும்.

H. A. லாரன்ஸ் மற்றும் L. V. லாரன்ஸ் (H. A. Lorentz and L. V. Lorenz) ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும், அறிமுறை வழியில் மோலார் ஒளி விலகல் (Molar refraction) என்னும் பண்பைக் குறிக்கக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைக் கொடுத்தார்கள்.

$$R_m = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

இங்கு M என்பது பொருளின் மூலக்கூறெடைஎண், d என்பது அதன் அடர்த்தி ஆகும். n என்பது, அலகற்ற ஒரு எண்ணாகையால் மோலார் ஒளி விலகல் என்பது $\frac{M}{d}$, அதாவது மோலார் பருமனைப் பொறுத்திருக்கும். மோலார் பருமனைப்போலவே, மோலார் ஒளிவிலகலும், கூட்டுப் பண்பாகவும், அமைப்புப் பண்பாகவும் செயல்படுகிறது. முன்பு, மற்றப் பண்புகளுக்குக் கணக்கிட்டதைப்போலவே இங்கும் அணுக்களுக்கும், இணை திறன்களுக்கும் ஈடான ஒளி விலகல்களைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணை காட்டுகிறது.

கார்பன்	... 2·42 க.செ.மீ.	குளோரின்	... 5·97	க.செ.மீ.
ஹைட்ரஜன்	... 1· 1 ,,	இரட்டைப் பிணைப்பு	... 1·73	,,
ஆக்ஸிஜன் (CO)	... 2.21 ,,	மும்மைப் பிணைப்பு	... 2·40	,,
,, ஈத்தர்	... 1·64 ,,			
,, (OH)	... 1·53 ,,			

ஆக்ஸிஜன் அணுவின் பிணைப்பைப் பொறுத்து அதன் ஒளி விலகல் திறன் மாறுபடுவதால், இது பெரும்பான்மையும்

ஒரு அமைப்புப் பண்பு என்றுதான் கொள்ளவேண்டும். சாதாரண இரட்டைப் பிணைப்பைத் தவிர இணைந்த இரட்டைப் பிணைப்புகள் (Conjugate system of double bonds) ஒளிவிலகலை மேலும் அதிகப்படுத்துகின்றன. ஐசோமர் சேர்மங்களின் ஒளி விலகல்களைக் கணக்கிட்டு, அதன் உண்மையான அமைப்பைக் கண்டு கொள்ளலாம்.

மூலக்கூறுகளின் மின்னியற் பண்புகள் (Electrical properties of molecules) *முனைவும், முனைவாகு திறனும்* (Polarity and Polarizability)

குறிப்பிட்ட இடைவெளியில் அமைந்திருக்கும் இரண்டு மின்னேற்றங்களுக்கிடையேயுள்ள விசையளவு, இவ்விடை வெளியின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric constant) என்ற பண்பைப் பொறுத்திருக்கும். e_1, e_2 ஆகியவை மின்னேற்றங்களாயின், 'r' என்பது இவ்விரண்டுக்கு மிடையேயுள்ள இடைவெளியானால், D என்பது ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியானால், F என்பது இவ்விரண்டு மின்னேற்றங் களுக்குமுள்ள விசையைக் குறிக்கும்.

$$F = \frac{e_1 \, e_2}{D \, r_2} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

மூலக்கூறுகளை மின்புலத்தில் வைத்தால், அவற்றில் இரண்டு வகையான விளைகள் நிகழ்கின்றன. முதலாவதாக மின்னேற் றங்களில் சிதைவு ஏற்படுகிறது. இதை மூலக்கூறுகளின் தளவிளைவு (Polarization) என்று சொல்கிறோம். இரண்டாவ தாக, மூலக்கூறுகள் மின்முனைவுள்ளவையாயிருந்தால் (Polar) அவற்றை ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டு விடுகின்றன. கார்பன் டை ஆக்சைடு, கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு போன்ற மின் முனையற்றவை (Non polar) யாயிருந்தால், மின்புலனுக்கு வெளி யிலிருக்கும் பொழுது, அதாவது சாதாரண சூழ்நிலைகளில், அம் மூலக்கூறுகளின் நேர் எதிர் மின்னேற்றங்கள் இரண்டும் அவை களின் மத்தியில் அமைந்திருக்கும். ஆனால் மின்புலனில் இருக்கும்பொழுது மத்தியில் சமச்சீராக அமைந்திருக்கும் அணுக்கரு மற்றும் எலக்ட்ரான்கள் ஆகியவைகள் நிலைகுலைந்து இருமுனை திருப்புத்திறன் தூண்டப்படுகிறது (Induced dipole moment) மின்புலனை அகற்றியவுடன் பழைய நிலையான சமச்சீர் நிலைக்கு, மூலக்கூறு திரும்பி விடுகிறது. இவ்வகையில் மூலக் கூறில் தற்கால மாற்றம் நிகழ்வது, மின்புலத்தில் ஆற்றலையும் மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பையும் பொறுத்திருக்கும். வெப்ப நிலைக்கும் இதற்கும் எவ்விதத் தொடர்பும் கிடையாது.

முனைவு கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகளில், மின்புலனால் உண்டான, தற்கால நிலைகுலைவுடன்கூட, அவைகளின் நிலையான இருமுனை திருப்புத்திறனும் (Permanent dipole moment) சேர்ந்து செயல்படுகிறது. முனைவு கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகள், மின் புலத்தில் இணையாக அடுக்கப்பட்டு விடுகின்றன. அதாவது ஒரு மூலக்கூறின் நேர்மின்முனை, மற்றதன் எதிர்மின்முனையை நோக்கிக்கொண்டிருக்கும் வகையில் எல்லா மூலக்கூறுகளும் ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்விடும். ஆயினும் மூலக்கூறின் வெப்ப நிலை மாறும்பொழுது இவ்வொழுங்கு நிலையிலும் மாற்றம் நேரிடும். ஆகவே, மூலக்கூறுகளின் வெப்பநிலைகூடும்பொழுது மின்புலனால் மூலக்கூறுகள் ஒழுங்காக அடுக்கப்படும் தன்மை குறையும் எனத்தெரிகிறது. ஆகவே, முனைவு உள்ள மூலக்கூறுகளையும், முனைவு அற்ற மூலக்கூறுகளையும் அடையாளம் காண்பதற்கு, இம்முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.

மொசட்டி, கிளாசியஸ் சமன்பாடு (Mosotti and Clausius Equation)

மோலார் தளவிளைவு (Molar polarization) என்னும் பண்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டினால் மோசட்டியும் கிளாசியசும் காட்டினார்கள்.

$$P_m = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

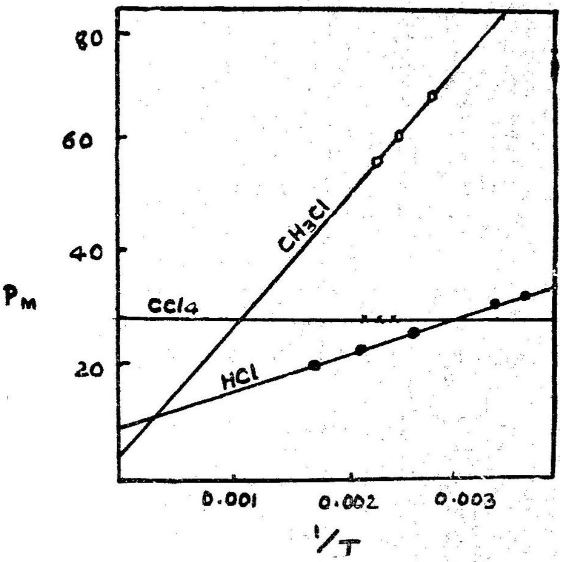
முனைவற்ற மூலக்கூறுகளில் மோலார் தளவிளைவுக்கும் வெப்ப நிலைக்கும் தொடர்பு கிடையாது. ஆனால் முனைவுள்ள மூலக் கூறுகளில் மோலார் தளவிளைவு, வெப்ப நிலைக்கேற்ப எதிர்த்திசையில் மாறும். படத்தில் மோலார் தளவிளைவையும் 1/T யையும் வைத்து வரைபடம் வரையப்பட்டிருக்கிறது. கார்பன், டெட்ரா குளோரைடு மீத்தேன் போன்ற சேர்மங்களில் மோலார் தளவிளைவுக்கும் வெப்ப நிலைக்கும் தொடர்பு இல்லை. ஆனால் மீத்தைல் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு போன்ற சேர்மங்களில் வெப்பநிலை குறையும் பொழுது அதாவது $\frac{1}{T}$ இன் மதிப்பு உயரும் பொழுது தள விளைவின் அளவு உயருகிறது.

இரு முனைத்திருப்புத் திறன் (Dipole moments)

இரண்டாவது சமன்பாட்டில், மோலார் தளவிளைவான P_m ஐ, தூண்டுதல் தளவிளைவு (induced polarization), P_i, மற்றும் (Orientation polarization) P_o, திசையமைப்பு தளவிளைவு என்றும் இரண்டு பிரிவுகளைக் கொண்டது. இருமுனை திருப்புத்

திறனுல் உண்டாகும் திசையமைப்புத் தளவிளைவை, டிபை (Debye) என்னும் விஞ்ஞானி கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டினுல் விளக்கினுர்.

$$P_o = \frac{4\pi N}{9kT}\mu^2 \ldots\ldots\ldots (3)$$



படம் 28.

வெப்ப நிலைக்கும் மோலார் தள விளைவுக்கு முள்ள தொடர்பு

இங்கு N என்பது அவொகாட்ரோ எண், k என்பது ஒரு தனி மூலக்கூறுவிற்கு உள்ள வாயு மாறிலி, μ என்பது இரு முனை திருப்புத் திறனுகும்.

$$\text{ஆகவே, } P_m = \frac{D-1}{D+2}\frac{M}{d} = P_i + P_o = P_i\, \frac{4\pi N}{9kT}\mu^2 \ldots\ldots (4)$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

ஒளியின் தன்மையை விளக்கும் மின்காந்தக் கொள்கைப் படி, ஒரு பொருளில் ஒளிக்கதிர் ஊடுருவும் பொழுது, அப்

பொருளிலுள்ள மூலக் கூறுகள் கூடுதலான அதிர்வெண்களை யுடைய மாறு திசைப் புலனுக்குள்ளாக்கப்படுகின்றன. ஒளியின் அலை நீளம் பெரிதாயிருப்பின், அணுவிலுள்ள உட்கருவும் எலக்ட்ரான்களும், இப் புலனின் ஆற்றலால் நிலைகுலைவதில்லை. ஆயினும் நிலையான இருமுனைத் திருப்புத் திறனுள்ள மூலக் கூறுகள், திசையமைப்பு செய்து ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டு விடு கின்றன. ஆகவே, இவ்வகைப் புலனில், மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியை அளந்து அதன் மதிப்பை, கிளாசியஸ் மொசட்டி சமன் பாட்டில் எழுதினால் தூண்டுதல் விளைவின் (P_i) மதிப்பு மட்டும் கிடைக்கும். மீண்டும், மின் காந்தக் கொள்கையின்படி, அதிக மதிப்புள்ள அலை நீளங்களைக் கொண்ட ஒளியைப் பயன் படுத்திக் காணும் ஒளி விலகல் எண்ணின் வர்க்கமும் மின் கடத் தாப் பொருள் மாறிலியும் சமமெனத் தெரிகிறது. அதாவது

$n^2_\infty = D$ ஆகையால்,

$$P_i = \frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

கண்ணுக்குப் புலனாகக் கூடிய ஒளியைப் பயன் படுத்தினால் அணுக்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மட்டும் நிலைகுலையும். ஆனால் அணுக்கருக்கள் இதனால் பாதிக்கப்பட மாட்டாது. ஆகவே சோடியம் D கோடுகளைப் பயன்படுத்தி, ஒளிவிலகல் எண்ணைக் கணக்கிட்டு, 5 வது சமன்பாட்டில் புகுத்தினால், எலக்ட்ரான் கள் நிலைகுலைந்ததால் மட்டும் நிகழ்ந்த விளைவைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_m \ldots\ldots (6)$$

இச் சமன்பாட்டின் படி மோலார் ஒளி விலகலும், எலக்ட்ரான் கள் நிலை குலைதலால் நிகழ்ந்த முடிவும் ஒன்று எனத் தெரிகிறது. ஆகவே 4 வது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$P_m = \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_m + \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 \ldots\ldots (7)$$

நான்காவது சமன்பாட்டையாவது அல்லது 7 வது சமன் பாட்டையாவது பயன்படுத்தி, இரு முனைத்திருப்புத் திறனின் மதிப்பை அளந்தறியலாம். 28—வது படத்தில் காட்டியபடி மோலார் தளவிளைவையும் 1/T ஐயும் வரைபடத்தில் வரைந்து கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம். மோலார் ஒளி விலகல் $R_m = P_i$

ஆகையாலும் இது வெப்ப நிலை மாற்றத்தால் பாதிக்கப் பட மாட்டாதாகையாலும், வரைகோட்டின் சாய்வு விகிதம் (Slope) $= \frac{4\pi N}{9k} \mu^2$ என்று தெரிகிறது. ஆகவே சாய்வு விகிதத்தைக் கண்டு, μ வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

இரு முனை திருப்புத் திறனை இரண்டாவது முறையாலும் கணக்கிடலாம். முதலில் P_m இன் மதிப்பை ஏதாவது ஒரு குறிப் பிட்ட வெப்பநிலையில் அளக்கவேண்டும். ஏழாவது சமன் பாட் டின் படி R_m இன் மதிப்பை ஒளிவிலகலை அளந்துகண்டு கொள்ளலாம். அளவைகள் எல்லாம் தெரியுமாகையால் μவின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு விடலாம். இம் முறையைக் கரைசல் களுக்கும் பயன்படுத்தலாம், பல அடர்வு நிலைகளில் கரைசல் களின் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பைக் கண் டறிய வேண்டும். x_1, என்பது முனைவற்ற கரைப்பானின் மோல் பின்னமாகவும், x_2 என்பது முனைவுள்ள கரை பொருளின் மோல் பின்னமாகவும் கொண்டால், M, M_2 என்பன அவைகளின் மூலக்கூறெடை எண்களானால்

$$P_{1,2} = \frac{D-1}{D+2} + \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d}$$

இங்கு $P_{1,2}$ என்பது கரைசலின் மோலார் தள விளைவாகும். மற்றும் $P_{1,2} = x_1 P_1 + x_2 P_2$ எனக்கொண்டால் P, இன் மதிப்பை வாய்பாட்டிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம். மற்ற அளவைகள் தெரியுமாதலால், P_2 வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். மேலும் வரை படத்தினுதவிகொண்டு P_m இன் மதிப்பை அறியலாம்.

இரு முனை திருப்புத் திறனைப் பற்றிச் சற்று விரிவாக ஆராய்வோம் இரண்டு அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறு களான H_2, Cl_2 போன்றவைகளில் இவ்விரண்டு அணுக்களையும் சமவலுப் பிணைப்பில் (covalent bond) இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் பிணைத்துக் கொண்டிருக்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, A B என்ற மூலக்கூறை எடுத்துக் கொள்வோம். நேர் மின்னேற்றமும், எதிர் மின்னேற்றமும், $+x$, $-x$ அளவுடையன எனக் கொள்வோம் இரண்டுக்கு மிடையேயுள்ள இடைவெளி 'r' என்று கொள்வோம்.

படம் 29.

இரண்டு மின்னேற்றங்களுக்கும் அளவில் சமமாயிருப்பினும் எதிரிடையான மின்னேற்றங்களாகும். பொதுவாக இம்மின்

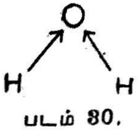
னேற்றங்களின் அலகு 10^{-10} நிலை மின் அலகாகவும் (Electro static unit) இரண்டுக்குமுள்ள இடைவெளி 10^{-8} செ. மீ. ஆகவும் உள்ளதாகையால், இரு முனைத் திருப்புத் திறன் டிபை அலகு அளவில் அதாவது 10^{-18} நிலை மின் அலகு அளவில் கணக்கிடப்படுகிறது. பல அணுக்களைக்கொண்ட மூலக்கூறுகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பிணைப்புகளுக்கு அளவிடுவதற்கு, ஒவ்வொரு பிணைப்பின் திருப்புத் திறனையும் வெக்டார் கூட்டு முறையில் (Vector addition) கூட்ட வேண்டும். ஏனெனில் இரு முனைத் திருப்புத் திறனுக்கு, மதிப்பு மட்டுமல்லாமல், திசையும் உண்டு. கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் பல பொருட்களின் இரு முனைத் திருப்புத் திறன்கள் தரப்பட்டிருக்கின்றன.

CH_4.........0	H_2O.........1·84	CO.........0·12
H_2.........0	NH_3.........1.46	N_2O.........0.14
Cl_2.........0	HCl.........1.03	
CO_2.........0	HI.........0.30	
CS_2.........0	SO_2.........1.61	
C_6H_6.........0	CH_3Cl.........1.85	
CCl_4.........0	$CHCl_3$.........1.15	

கார்பன்டை ஆக்ஸைடின் உள்ளமைப்பை அதன் இரு முனைத்திருப்புத் திறனின் மதிப்பிலிருந்து அறியலாம். அது பூஜ்யமாகையால் அதன் வடிவம் சமச் சீரான நெடுக்கை (linear) வடிவமாகத்தான் இருக்க வேண்டும்.

$$O \longleftarrow C \longrightarrow O$$

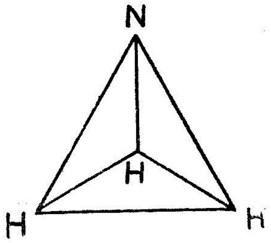
வேறு எந்த வடிவமாயிருப்பினும் அம் மூலக்கூறு இரு முனைத் திருப்புத் திறனுள்ளதாயிருக்க வேண்டும், அடுத்தாற் போல் மூன்று அணுக்களைக் கொண்ட நீர் மூலக்கூறு, இருமுனைத் திருப்புத் திறனுள்ளதாயிருக்கிறது. ஆகையால் அதன் வடிவம் நெடுக்கையாக இருக்க முடியாது.



படம் 30.

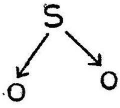
மேலே காட்டியபடி இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஆக்ஸிஜன் அணுவை ஒட்டி ஒரு கோணத்தில்தான் அமைந்திருக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. இதைப் போலவே அமோனியா வாயுவும், இரு முனைத் திருப்புத் திறன் கொண்ட வாயு

வாதலால் அதன் நான்கு அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்க முடியாது. நான்கு அணுக்களும் ஒரு டெட்ராஹிட்ரனின் நான்கு மூலைகளிலும் அமைந்திருக்கின்றன.



படம் 31.

சல்பர் டை ஆக்சைடு வாயுவின் அமைப்பும், நீரின் அமைப்பைப் போலவே இருக்கும். ஆனால் எலக்ட்ரான்கள் ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் பக்கம் சார்ந்து நிற்கும்.



படம் 32.

கார்பன் மானாக்சைடு மூலக் கூறின் இரு முனைத் திருப்புத் திறன் மிகவும் குறைவு. அங்ககச் சேர்மங்களிலுள்ள CO பிரிவுகளுக்கு, இதன் மதிப்பு அதிகம். ஆகையால் கார்பன் மானாக்சைடின் அமைப்பு CO பிரிவின் அமைப்பிலிருந்து வேறுபட்டிருப்பது தெரிகிறது. பொதுவாக எலக்ட்ரான்கள் ஆக்ஸிஜன் அணுவின் பக்கம்தான் சிறிது சார்ந்து நிற்பதை மற்ற சேர்மங்களில் பார்க்கிறோம். ஆனால் கார்பன் மானாக் சைடின் எலக்ட்ரான்கள் சிறிது, கார்பன் அணுவின் பக்கம் சார்ந்திருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஆகையால் அதன் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்

வடிவ ஐசோமர்கள் (Geometric Isomerism)

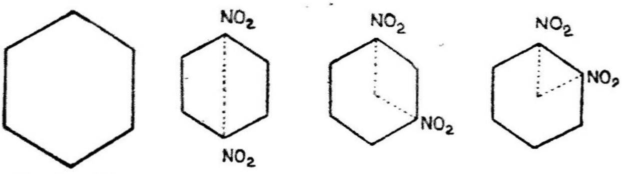
வடிவ ஐசோமர்களில் சிஸ் (cis) என்றும் டிரான்ஸ் (trans என்றும் இருவகைச் சேர்மங்கள் உள்ளன. அவைகளில் சிஸ் வகையில் இரு முனைத் திருப்புத்திறன் கூடுதலாகவும், டிரான்ஸ் ஐசோமரின் இரு முனைத் திருப்புத்திறன் குறைவாகவும் உள்ளது. டை குளோரோ எத்திலீனில் மின் முனைப் பிரிவுகளையுடைய குளோரின் அணுக்கள், ஒரே பக்கத்திலுள்ள சிஸ் சேர்மத்திற்கு இரு முனைத் திருப்புத்திறன் அதிகமாகவும், மற்ற சேர்மத்தில் ஒரு குளோரின் அணுவின் திறனை மற்ற குளாரின் அணுவின்திறன் சமன்படுத்தி விடுவதால். குறைவாகவும்

இருக்கின்றன. இச் சேர்மங்களின் அமைப்பைக் கீழே காண லாம்.

```
H—C—Cl            H—C—Cl
  |                 |
H—C—Cl           Cl—C—H
```

(cis) $\mu = 1.56$ D (trans) $\mu = 0.3$ D

கடைசியாக, பென்ஸீன் சேர்மங்களை ஆராய்வோம் பென்ஸீனும், மற்ற மூன்று டைநைட்ரோ பென்ஸீன் சேர்மங்களும் கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.



பென்ஸீன்

$\mu = 0$ D $\mu = 0.3$ D $\mu = 3.8$ D $\mu = 6.0$ D

படம் 33.

படத்தில் காட்டியிருக்கும் அம்புக் குறிகள், வெக்டார் (vector) முறையில் இருமுனைத் திருப்புத் திறனின் திசையைக் காட்டுகிறது. சேர்மம் மேலும் மேலும் சீர்மைத் தன்மையற்ற நிலையை (unsymmetrical) அடையும் பொழுது, அதன் இரு முனைத்திருப்புத்திறனும் அதிகரிப்பது தெரிகிறது.

முனைவு கொள் திறனும், மூலக்கூறுகளின் அளவுகளும் (Polarizability and molecular dimension)

மூலக் கூறுகளை மின் புலத்தில் வைத்தால் அவைகளில் இரண்டு வகையான விளைவுகள் நிகழ்கின்றன என்றும், முதலாவதாக மின்னேற்றங்களில் சிதைவு ஏற்படுகிறது என்றும், இரண்டாவதாக மூலக்கூறுகள் மின்முனைவுள்ளவைகளாயிருந்தால் அவைகள் ஒழுங்காக அடுக்கப் படுகின்றன என்றும் முன்பு கண்டோம்.

$$m = \alpha F$$

m = ஒரு மூலக்கூறின் முனைப்பின் மின் திருப்புத்திறன்

F = மின் புலத்தின் ஆற்றல்

α = மூலக்கூறின் முனைவுகொள் திறமாறிலி.

அதாவது ஒரு மின்புலத்திலுள்ள அம்மூலக் கூறின் நேர். எதிர் மின்னேற்றங்கள் ஒன்றுக் கொன்று எத்துணையளவு நிலை குலைந்து இருக்கின்றன என்பதைக் காட்டும் அளவாகும்.

நிலை மின்னியல் விதிகளின்படி, F அளவுள்ள மின்புலத்தில் உருண்டை வடிவுள்ள ஒரு மின் கடத்தியை வைத்தால் அப் பொருளின் மின் திருப்புத் திறனைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்,

$$m = r^3 F$$

இங்கு r என்பது உருண்டை வடிவமான பொருளின் ஆர மாகும். இங்கு உருண்டை வடிவப் பொருளை ஒரு மூலக்கூறு என உருவகப்படுத்தினுல், α என்னும் முனைவு கொள்திற மாறி லியும் r^3 உம் சமமாகின்றன. மற்றும் நாம் முன்னுல் பார்த்தபடி மின் முனைவு இல்லாத மூலக்கூறுகளில் மோலார் தன விளைவும். மோலார் ஒளி விலகலும் சமம். மற்றும், மோலார் ஒளி விலக லைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டின் மூலமாகவும் எழுதலாம்.

$$\frac{n^2_{\infty}-1}{n^3_{\infty}+2}, \quad \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \alpha = \frac{4}{3}\pi N r^3$$

அதாவது மோலார் ஒளி விலகல் என்பது ஒரு மோலிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் உண்மையான பருமன் எனத் தெரிகிறது. ஆகவே இச்சமன் பாட்டிலிருந்து, ஒளி விலகல் எண்ணை அளந் தறிந்து மூலக்கூறின் ஆரத்தைக் கணக்கிடலாம். மற்ற முறை களில் கண்ட முடிவுகளும் இம் முறையில் கண்ட முடிவுகளும் கூடியவரை ஒத்திருக்கின்றன.

பொருள்களின் காந்தப் பண்புகள்

எலக்ட்ரான்கள் அவற்றின் ஆர்பிட்டல்களில் நகரும். இவைகளுக்கு சுழற்சியும் (spin) உண்டு. மின்னேற்றம் கொண் டவை நகரும்பொழுது காந்தவிசை ஏற்படும். எலக்ட்ரான்கள் எதிர்மின்னேற்றம் கொண்டிருப்பதால், அணுக்கள், அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகளின் காந்தப் பண்புகள் எலக்ட்ரான் களால் விளைவதாகக் கொள்ளலாம். ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானும் ஒரு நுண்ணுய காந்தமாக விளங்குவதாகவும், ஒரு பொருளின் காந்தப்பண்பு அதிலுள்ள எல்லா எலக்ட்ரான்களாலும் ஏற் படும் காந்தப் பண்பின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமெனவும் கருதலாம்.

இரண்டு காந்தத் துருவத்தின் வலிவு m_1, m_2 என்றும் இவற் றிற்கிடையேயுள்ள தூரம் r என்றும், ஊடகத்தில் காந்தத்தை

உட்புகவிடும் திறன் (Permeability) μ என்றும் கொண்டால் இவ்விரு காந்தத் துருவத்திற்கிடையே ஏற்படும் விசையின் அளவு, $F = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{m_1 m_2}{r^2}$

வெற்றிடத்திற்கும் காற்றுக்கும் [μ] என்ற காந்தத்தை உட்புக விடும் திறன் அடிப்படை அளவாக ஒன்று எனக்கொள்வர். ஒரு ஊடகத்தின் μ அளவைப் பொறுத்து அதில் காந்தக் கோடுகள் செல்ல முனையும். பாரா காந்தப் பொருட்களின் μ அளவு காற்றின் μ அளவைக் காட்டிலும் சற்று அதிகமாக இருக்கும், ஃபெரோ காந்தப் பொருட்களுக்கு μ-வின் அளவு 10^5-க்கும் அதிகமாக இருக்கும். இதனால் காற்று அல்லது வெற்றிடத்தில் செல்வதைக் காட்டிலும், பாரா அல்லது ஃபெரோ காந்தப் பொருட்களில் காந்தக் கோடுகள் அதிகமாக செல்ல முனையும். டயா காந்தப் பொருள்களுக்கு μ-வின் அளவு ஒன்றிற்கும் குறைவாக இருப்பதால், டயா காந்தப் பொருள்களில் செல்வதைக் காட்டிலும் வெற்றிடத்தில் அதிகமாகச் செல்வதற்குக் காந்தக் கோடுகள் முனையும். ஒரு காந்தப் புலத்தில் பாரா காந்தப் பொருளின் ஒரு சிறிய துண்டை வைத்தால், காந்தப் புலத்தில் செங்கோணம் ஏற்படும்படி இருக்க முடியும். இதனால் காந்தக் கோடுகள் இதில் சிறிது தூரமே செல்லும்.

டையாகாந்தப் பொருளில் ஒரு எலக்ட்ரான் ஏற்படுத்தும் காந்த விளைவை இன்னொரு எலக்ட்ரானின் காந்த விளைவு எதிர்த்துக் கொண்டிருப்பதால் மொத்தத்தில் சிறிதும் காந்தத்தன்மை விளைவதில்லை. பெரும்பாலான கரிமச் சேர்மங்கள் டையாக் காந்தத்தன்மை கொண்டவை டையாகாந்தப் பொருள்களில் எலக்ட்ரான்கள் இணை இணையாக அமைந்திருக்கும். இப் பொருள்களிலுள்ள அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் மந்தவாயுக் களிலுள்ள (Inert gas) எலக்ட்ரான் அமைப்பையோ (8 எலக்ட்ரான்) போலி மந்தவாயு (Pseudo Inert gas) அமைப்பையோ (18 எலக்ட்ரான்) அல்லது போலி மந்தவாயு$+2$ அமைப்பையோ கொண்டிருக்கும். எல்லா டயா காந்தப் பொருள்களிலும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை இரட்டைப் படையில் இருக்கும்.

மந்த வாயு அமைப்பையுடைய அயனிகளும் போலி அயனிகளும்

$H^- \longrightarrow He \longleftarrow Li^+, Be^{+2}, B^{+3}, C^{+4}, N^{+5}$

$C^{-4}, N^{-3}, O^{-2}, F^- \longrightarrow Ne \longleftarrow Na^+, Mg^{+2}, Al^{+3}, Si^{+4}, P^{+5}$

$Si^{-4}, P^{-3}, S^{-2}, Cl^- \longrightarrow A \longleftarrow K^+, Ca^{+2}, Sc^{+3}, Ti^{+4}, V^{+5}$

Ge^{-4}, As^{-3}, Se^{-2}, $Br^{-}\longrightarrow Kr \longleftarrow Rb^{+}$, Sr^{+2}, Y^{+3}, Zr^{+4}, Nb^{+},
Sn^{-4}, Sb^{-3}, Te^{-2}, $I^{-}\longrightarrow Xe \longleftarrow Cs^{+}$, Ba^{+2}, La^{+3}, Hf^{+4}, Ta^{+5}
Pb^{-4}, Bi^{-3}, Po^{-2}, $At^{-}\longrightarrow Rn \longleftarrow Fr^{+}$, Ra^{+2}, Ac^{+3}, Th^{+4}, Pa^{+5}

போலி மந்த வாயு அமைப்பு

$Ni \longleftarrow Cu^{+}$, Zn^{+2}, Ga^{+3}, Ge^{+4}, As^{+5}, Se^{6}
$Pd \longleftarrow Ag^{+}$, Cd^{+2}, In_{+}^{3}, Sn^{+4}, Sb^{+5}, Te^{+6}, I^{+7}
$Pt \longleftarrow Au^{+}$, Hg^{+2}, Tl^{+3}, Pb^{+4}, Bi^{+5}

போலி மந்த வாயு+2 அமைப்பு

$Ni+2$ எலக்ட்ரான் $\longleftarrow Ga^{+}$, Ge^{+2}, As^{+3}, Se^{+4}, Br^{+5}
$Pd+2$ எலக்ட்ரான் $\longleftarrow In_{+}$, Sn^{+2}, Sb^{+3}, Te^{+4}, I^{+5}
$Pt+2$ எலக்ட்ரான் $\longleftarrow Tl^{+}$, Pb^{+2}, Bi^{+3}

பாரா காந்தப் பொருள்களில் தனித்தனி எலக்ட்ரான்களின் காந்த விளைவு யாவும் முற்றிலும் ஒன்றையொன்று எதிர்த்து நடுநிலை ஏற்பட்டு அழிந்து விடுவதில்லை. காரணம் இவற்றில் ஒற்றைப் படை எண் கொண்ட எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் தனி எலக்ட்ரான்களாக அமையும் அல்லது எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல்கள் நிறைவின்றி இருக்கும் பொழுது இரட்டைப்படை எண் கொண்ட எலக்ட்ரான்கள் கூட தனித்தமையும்.

பாரா காந்தப் பொருளின் நிலையான காந்த திருப்புதிறன் அதிகமாக இருப்பதால், இதில் டயா காந்தத்தன்மை புறக்கணிக்கும் அளவே இருக்கும். இதிலுள்ள நுண்துகள்களின் அமைப்பு வெப்பநிலையைப் பொறுத்தமைவதால், வெப்பநிலைக் கேற்ப பாராக் காந்தத் தன்மை வேறுபடும்.

இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transition Elements) மற்றும் உள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Inner Transition Elements) ஆகியவற்றின் அயனிகள் பாரா காந்தத்தன்மை கொண்டிருக்கும். ஒற்றைப்படை எண் எலக்ட்ரான்களுள்ள மூலக்கூறுகளிலும் இத்தன்மை இருக்கிறது. ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறில் இரட்டைப் படை எண் கொண்ட எலக்ட்ரான் இருப்பினும், பாரா காந்தத் தன்மையுள்ளது. காரணம் இதில் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் இணையாமல் இயங்குகின்றன. இவ்வாறே சில அணுவுச் சேர்மங்களிலும், இரண்டு அல்லது இரண்டுக்கும் மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் இணையாமல் இயங்குவதால் பாரா காந்தத் தன்மை ஏற்படும்.

ஆர்பிட்டல்களில் எலக்ட்ரான் நகர்வும், எலக்ட்ரான் சுழற்சியும் காந்தத் தன்மையை ஏற்படுத்தும் என்றும், இணையா எலக்ட்ரான் இருக்கும்போது தான் காந்தத் தன்மை அமையும் என்றும் முன்பு படித்தோம். இணையா எலக்ட்ரான் வெளிச் சுற்றுப் பாதையில் இருப்பின் ஆர்பிட்டாலினால் ஏற்படும் காந்தத்தன்மை மிகமிகக் குறைந்தே இருக்கும். காரணம் படிக நிலையிலும் கரைசலிலும் ஒரு அயனியில் ஏற்படும் ஆர்பிட்டால் காந்தத்தன்மையை, அவ்வயனியின் அருகே இருக்கும் பிற அயனியில் ஏற்படும். ஆர்பிட்டால் காந்தத் தன்மை எதிர்த்துக் கொள்ள வாய்ப்பு இருப்பதாலேயாகும். இதனால் இடைநிலைத் தனிம அயனிகளில் எலக்ட்ரான் சுழற்சியினால் (Spin) ஏற்படும் காந்தத் தன்மையே அமைய முடியும்.

இணையா எலக்ட்ரான் மற்ற எலக்ட்ரான்களால் மறைக்கப் பட்டிருப்பின், (Shielded by other Electrons) ஆர்பிட்டால் நகர்வால் ஏற்படும் காந்த விளைவு, குறிப்பிடும் அளவுக்கு இருக்கும். ஆகவே உள் இடைநிலைத் தனிமங்களில் ஆர்பிட்டால் நகர்வதால் ஏற்படும் காந்த விளைவையும், எலக்ட்ரான் சுழற்சியால் ஏற்படும் காந்தவிளைவையும் நாம் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

ஒரு காந்தப்புலத்தில் ஒரு பொருளை நாம் வைப்பதாகக் கொள்வோம். காந்தப்புலத்தின் வலிவு H என்றும், பொருள் காந்தத்தை உட்புகவிடும் திறன் μ என்றும், பொருளில் தூண்டப்பட்டுள்ள காந்தத்திறன் I என்றும், கொண்டால் மொத்தத்தில் ஏற்படும் காந்தத்தூண்டல் $B = \mu H$

$$\mu H = 4\pi I + H \qquad \ldots\ldots (1)$$

ஆகவே $\mu = 4\pi I/H + 1 \qquad \ldots\ldots (2)$

ஓர் அலகு கனஅளவுள்ள (ஒரு க. செ.) பொருளுக்குக் காந்த ஏற்புத் திறன் (Volume Succeptibility) K என்றால், பொருள்களில் தூண்டப்படும் காந்தத்திறன்,

$$I = KH \qquad \ldots\ldots (3)$$

ஆகவே சமன்பாடு (2)-ல் Iயின் மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்,
$\mu = 1 + 4\pi K$

நடைமுறையில் ஓர் அலகு எடையுள்ள (ஒரு கிராம்) பொருளுக்குக் காந்த ஏற்புத்திறன் அளவைப் பயன்படுத்துவர். இதை x எனக்குறிப்பிடுவர். இதன் மதிப்பு $\frac{K}{P}$ ஆகும். P பொரு

ளின் அடர்த்தியைக் குறிக்கும். ஆதலால் $\mu = 1 + 4\pi Px$ எனவும் எழுதலாம். பாரா அல்லது பெரோ காந்தப்பொருள்களுக்கு μ-மதிப்பு ஒன்றைக் காட்டிலும் அதிகம். ஆதலால் x நேரிடை எண்ணைக் கொண்டிருக்கும். ஃபெரோ காந்தப் பொருள்களுக்கு x-மதிப்பு ஏறத்தாழ 10^2 எனவும் பாரா காந்தப் பொருள்களுக்கு 10^{-3} எனவும் அமையும். டயா காந்தப் பொருள்களுக்கு μ மதிப்பு ஒன்றைக் காட்டிலும் சிறியது. ஆகவே டயா காந்தப்பொருள்களுக்கு x எதிரிடை எண்ணைக் கொண்டிருக்கும், இதன் மதிப்பு 10^{-6} என அமையும். பாரா காந்தப் பொருள்களின் காந்தத்தை உட்புகவிடும் அளவு தனி வெப்பநிலைக்கு எதிர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

க்யூரி விதிப்படி (Curie's Law), $x = \frac{C}{T}$ எனவும் க்யூரி-வெயிஸ் (Curie-Weiss) விதிப்படி, $x = C/(T - \Delta)$ எனவும் குறிப்பிடுவர். C ஒரு மாறிலியாகும். Δ ஒரு மாறிலி. இதை க்யூரி வெப்பநிலை என்பர். ஃபெரோ காந்தப் பொருள்களுக்கு வெப்பநிலை உயரும் பொழுது காந்தத்தை உட்புகவிடும் அளவு குறையும். க்யூரி வெப்பநிலையை அடையும்போது அவை பாரா காந்தப் பொருளாக திகழும்.

ஒரு காந்தப் புலத்திலுள்ள வாயு மூலக்கூறின் சராசரி காந்தத் திருப்புதிறன் (Magnetic Moment) புலத்தின் காந்தத் திசையில் $\overline{m} \; \frac{m^2\mu}{3KT} H$ என லாஞ்சிவின் (Langevin) குறிப்பிட்டார். இச்சமன்பாட்டில் $m\mu$ தனித்தனி மூலக்கூறின் காந்தத்திருப்புத் திறனைக் குறிக்கும். இதன் மதிப்பை போர் மேக்னட்டான் அலகில் கூறுவது வழக்கம். ஒரு போர் மேக்னட்டான் 5564 காஸ்-செ.மீ./கி. மூலக்கூறுக்குச் சமம். இதை $\mu e = \frac{he}{4\pi mc}$ எனக் கணக்கிட வேண்டும். இதில் h = பிளாங்ஸ் மாறிலி. e = எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றம், m = எலக்ட்ரான் எடை.

முன்பு குறிப்பிட்ட சமன்பாடுகளின்படி $x = I/\rho H$ எனக் குறிக்கலாம். ஆகவே ஒரு மோலார் எடைக்கு காந்த ஏற்புத் திறன் (Molar Susceptibility) $X_m = MI/eH$. $\overline{m}$-இன் மதிப்பை அவகாட்ரோ எண்ணால் பெருக்கினாலும் ஒரு மோலார் எடையின் காந்த ஏற்புத்திறன் கிடைக்கும்.

$$\text{ஆகவே } \frac{\overline{m}N}{H} = X_m = \frac{Nm^2\mu}{3KT}$$

ஆதலால் $m_\mu = \sqrt{\dfrac{3\ KTX_\mu}{N}}$

(பாரா காந்தப் பொருள்களுக்கு x_μ எனவும் டயாகாந்தப் பொருள்களுக்கு x_m எனவும் குறிப்பிடுவது வழக்கம், M_μ, மோலார் காந்தத் திருப்புத்திறனைக் கணக்கிட m_μ மதிப்பை அவகேட்ரோ எண்ணால் பெருக்க வேண்டும். ஆகவே $M_\mu = \sqrt{3KTNx_\mu} = \sqrt{3kTx_\mu}$

இச்சமன்பாட்டில் R மதிப்பை CGS அலகில் குறிப்பிட்டு 5585-ஆல் வகுத்தால்,

$M_\mu = \sqrt{3RTx_\mu}/5585 = 2{\cdot}83\sqrt{x_\mu T}$ போர் மேக்னட்டான்

க்யூரி விதிப்படி $x_\mu = \dfrac{C}{T}$. ஆகவே $M_\mu = 2{\cdot}83\ \sqrt{C}$ மேக்னட்டான் எனவும் குறிப்பிடலாம்.

நிலையான திருப்புத்திறனைக் கணக்கிட கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டைக் கையாள வேண்டும்.

$\mu_b = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$

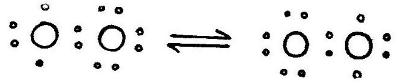
இச்சமன்பாட்டில் S எல்லா சுழல் குவன்டங்களைச் சேர்க்கும் போது கிடைக்கும். ஆஸ்குலர் உந்துவிசையைக் குறிக்கும். இவ்வாறே L ஆர்பிட்டால் குவன்டங்களைச் சேர்த்துக் கிடைக்கும் கோண உந்துவிசையைக் குறிக்கும். ஆர்பிட்டல் விளைவில் கிடைக்கும் விசை மிகவும் குறைவாக இருப்பின் இச்சமன்பாட்டை $\mu_b = \sqrt{4S(S+1)} = 2\sqrt{S(S+1)}$ என எழுதலாம். இணையாது தனித்திருக்கும் எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கை n என்று கொண்டால் 2S என நாம் கணக்கிடுகிறோம். ஆகவே $\mu_b = \sqrt{n(n+1)}$ ஆதலால் ஒரு தனி எலக்ட்ரான் இருப்பின், திருப்புதிறன் $\sqrt{3}$ அல்லது 1·73 எனவும், இரண்டு தனி எலக்ட்ரான் இருப்பின் $\sqrt{8}$ அல்லது 2.83 எனவும் அமையும். இவ்வாறே 3, 4, 5. 6 தனி எலக்ட்ரான்கள் இருப்பின் திருப்பு திறன் முறையே 3·87, 4·9, 5·92, 6·93 என அமையும்.

ஆதலால் நாம் அளந்தறியும் அளவுகளைக் கொண்டு, எத்தனை தனி எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன என கூறலாம்.

பாரா காந்தத் தனிமங்கள் :

பெரும்பாலான உலோகங்கள் குறிப்பாக A பிரிவு தொகுதிகளில் பாராகாந்தத் தன்மை பெற்றுள்ளன. அநேக உலோகங்

களின் காந்த ஏற்புத் திறனைக் கணக்கிடும்போது தனி எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கை ஒன்றுக் குறைவாக இருப்பதாகவே தோன்றுகிறது. உலோகத்திலுள்ள தனி எலக்ட்ரான்கள் அவற்றிற்குரிய அணுவில் நிலைத்திருக்காமல் உலோகம் முழுவதும் இயங்குவதாகவும், இவ்வாறு இயங்குவதால் வெப்ப நிலையால் பாதிக்கப்படாத மிகச்சிறிய பாரா காந்தத் தன்மை ஏற்படுவதாக பாலி (Pauli) கருதுகிறார். வாயு நிலையிலும் ஆக்ஸிஜனுக்கு காந்தத்தை உட்புகவிடும் அளவு 2·8 மாக்னட்டான். ஆகையால் இதன் மூலக்கூறில் இருதனி எலக்ட்ரான் இருப்பதாகவும் அதன் அமைப்பு



இருப்பதாகவும் கொள்ளவேண்டும். வாயு நிலையிலுள்ள சல்பர் S_2 மூலக்கூறுகளுக்கும் பாரா காந்தத் தன்மை இருப்பதால், S_2 அமைப்பு O_2 மூலக்கூறுக்கு இருப்பது போன்று இருக்கலாம்.

அயனிகள் :

இடைநிலைத் தனிமங்கள், உள்இடைநிலைத் தனிமங்கள் ஆகியவற்றின் பாரா காந்தத் தன்மை கொண்டுள்ளன. காந்தத் தன்மையைக் கொண்டு அயனிகள் இணைதிறனை அறிந்து எலக்ட்ரான் அமைப்பை உறுதி செய்யலாம். அயர்ண் அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $1S^2$ $2S^2$ $2p^6$ $3S^2$ $3p^6$ $3d^6$ $4S^2$ $3p$ ஆர்பிட்டால் வரை எலக்ட்ரான் நிரம்பியுள்ளன. ஆதலால் Fe^{++}, Fe^{+++} அயனிகளில் வெளிச் சுற்றுப் பாதையில் (Outermost Orbital) முறையே $3d^6$, $3d^5$ எலக்ட்ரான்கள் இருக்கும். மொத்தம் $5d$ நிலைகள் இருப்பதாலும் ஒவ்வொன்றிலும் 2 எலக்ட்ரான் இருக்க இயலுமாதலாலும் இவற்றின் அமைப்பு Fe^{++} 2, 1, 1, 1, 1 என்றும் Fe^{+++} 1, 1, 1, 1, 1 கொள்ள வேண்டும். Fe^{++} அயனியின் காந்தத் திருப்புத்திறன் 5·3, ஆனால் Fe^{+++} அயனிக்கு 5·8. ஆதலால் Fe^{++} அயனியில் 4 தனி எலக்ட்ரானும், Fe^{+++} அயனியில் 5 தனி எலக்ட்ரானும் இருப்பது தெளிவாகிறது.

அணைவுச் சேர்மங்களின் அமைப்பை காந்தத் தன்மையை கொண்டு அறியலாம். நான்கு ஈதல் இணைப்பைக் கொண்டுள்ள அணைவுச் சேர்மங்கள் (Four Co-ordinated Complexes) நான்முகி அமைப்பை (Tetrahedral Structure) அல்லது சமதள

அமைப்பைக் (Planar Structure) கொண்டிருக்கும். நான்முகி அமைப்பு ஏற்பட வேண்டுமாயின், ஈதல் இணைப்பில் ஈடுபடும் எட்டு எலக்ட்ரான்களில், இரண்டு, S ஆர்பிட்டாலிலும், ஆறு, P ஆர்பிட்டாலிலும் வீற்றிருக்கும். ஆனால் சமதள அமைப்புக்கு இவற்றில் இரண்டு ns ஆர்பிட்டாலிலும் இரண்டு $(n-1)$ d ஆர்பிட்டால்களிலும் நான்கு np ஆர்பிட்டால்களிலும் வீற்றிருக்கும். இதனால் நான்முகி அமைப்பு உண்டாகும் போது d எலக்ட்ரான்கள் எவ்வித மாறுபாடும் அடைவதில்லை. சமதள அமைப்பு உண்டாகும் போது d எலக்ட்ரான்களில் மாற்றம் ஏற்பட வாய்ப்பாகிறது.

நிக்கல் அணுவில் இரு தனி எலக்ட்ரான்கள் $3d$ ஆர்பிட்டால்களில் இருக்கும். ஆனால் $Ni(CN)_4^{--}$ அயனி டயா காந்தத் தன்மை கொண்டிருப்பதால் d எலக்ட்ரான் அமைப்பு மாறியிருக்கும். இந்த அயனியின் வெளி ஆர்பிட்டால் அமைப்பை $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$ எனக் குறிப்பிட்டால் டயா காந்தத் தன்மையை யூகிக்கலாம். ஆதலால் $Ni(CN)_4^{--}$ அயனி சமதள அமைப்புடையது. இவ்வாறே நிக்கல் கிளையாக்சிம் சேர்மமும் டயா காந்தப் பண்புடையதால் சமதள அமைப்புடைய தெனக் கொள்ளலாம் $Ni(NH_3)_4^{++}$ அயனி பாராகாந்தப் பண்புடையது. இதன் காந்தத் திருப்புத்திறன் 2.7 போர் மேக்னட்டான். ஆதலால் இதில் இரு தனி எலக்ட்ரான் இருக்க வேண்டும். நிக்கல் அணுவில் இரு தனி எலக்ட்ரான் $(n-1)d$ ஆர்பிட்டாலில் உள்ளதால் d ஆர்பிட்டால் ஈதல் பிணைப்பில் ஈடுபடவில்லை எனக் கொள்ளவேண்டும். இந்த அயனியின் வெளி ஆர்பிட்டால் அமைப்பு $3d^8$ $4s^2$ $4p^6$ என்றும், $3d$ ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எட்டு எலக்ட்ரான்களும் 2, 2, 2, 1, 1 என வீற்றிருக்கும். $Ni(CO)_4$ சேர்மத்தில் எட்டு எலக்ட்ரான்களை நான்கு CO தொகுதிகள் நிக்கல் அணுவுக்கு வழங்கும். நிக்கல் அணுவிலிருந்து எலக்ட்ரான் எதுவும் நீங்காமல் இருப்பதால், இச்சேர்மத்தில் நிக்கல் அணுவிற்கு Kr இன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு ஏற்படும். ஆகவே இதற்கு டயா காந்தத் தன்மை இருப்பினும் நான்முகி அமைப்புள்ளது.

ஃபெரிக் அயனிக்கு காந்தத் திருப்பு திறன் 5.9 போர்மேக்னட்டான். $Fe(CN)_6^{---}$ அயனிக்கு இதன் மதிப்பு 1.8 போர் மேக்னட்டான். ஆகையால் d எலக்ட்ரான்களில் மாறுபாடு அடைந்து d ஆர்பிட்டால்கள் ஈதல் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கும். ஆனால் FeF_6^{---} அயனிக்கு, ஃபெரிக் அயனியின் அளவே இருப்பதால் d ஆர்பிட்டால்கள் ஈதல் பிணைப்பில் ஈடு

பட்டிருக்கவில்லை எனக் கொள்ளலாம். $Fe(CN)_6$——— சேர்மம் ஏற்பட *d* ஆர்பிட்டால் பங்கு கொள்வதால் இது நிலையான அணைவுச் சேர்மமாக விளங்குகிறது. ஆனால் FeF_6——— சேர்மம் நிலை மின் விசையால் (Electro Static Force) ஏற்படுவதாகவும், உண்மையான ஈதல் பிணைப்பின்றி இருப்பதாகவும் கொள்ள வேண்டும்.

மெர்குரஸ் குளோரைடின் மூலக்கூறு வாய்பாடு HgCl என இருப்பின் இச்சேர்மம் பாரா காந்தத் தன்மை கொண்டிருக்கும். ஆனால் இதற்கு டயா காந்தத்தன்மை இருப்பதால் இதன் வாய்பாடு Hg_2Cl_2 என்றும் அமைப்பு Cl—Hg—Hg—Cl என்றும் கொள்ள வேண்டும். சில்வர் ஹைபோ பாஸ்பேட்டு டயா காந்தத் தன்மையுடன் இருப்பதுடன் இதன் மூலக் கூறு வாய்பாடை $Ag_2\ PO_3$ எனக் குறிப்பிடாமல் $Ag_4\ P_2\ O_6$ எனக் குறிப்பிட வேண்டும். ஆதலால் ஹைபோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் $H_4\ P_2\ O_6$ என குறிப்பிட வேண்டும். ஹெக்சா அரைல் ஈதேன் சேர்மங்களை பென்சீனில் கரைக்கும் போது பாரா காந்தத் தன்மை ஏற்படுவதால் இவைகள் பிரிகையடைந்து டிரை அரைல் மெத்தில் தனி உருப்புகள் உண்டாவது தெளிவாகிறது.

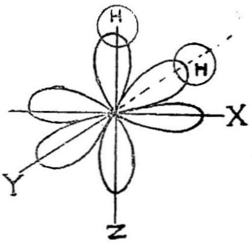
$$C_2\ Ar_6 \rightleftharpoons 2\dot{C}\ Ar_3.$$

மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள் (Shapes of Molecules)

அணுக்களில் அமைந்துள்ள எலக்ட்ரான்களை ஆர்பிட்டால்கள் அமைப்பால் குறிப்பிடலாமென்று கண்டோம். ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டாலிலும் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் அமைய முடியுமெனவும், ஆர்பிட்டால்களுக்கு, அவற்றின் வகையைப் பொறுத்து வடிவம் அமையும் எனவும் முன்பு பார்த்தோம். அணுவின் கருவை, மையமாகக் கொண்டு *s*, ஆர்பிட்டாலுக்கு கோளவடிவின் சீர்மையும், ஒரு குறிப்பிட்ட அடிப்படைக் குவான்டம் எண்ணைக் கொண்டுள்ள (Principal quantum number) மூன்று P ஆர்பிட்டால்களும், ஒன்றுக்கொன்று செங்கோணம் ஏற்படுத்தக் கூடிய மூன்று வெவ்வேறு அச்சுகளிலும் அமையும். ஆதலால் சகபிணைப்பில் ஈடுபடும் ஆர்பிட்டால்களைப் பொறுத்து பிணைப்புகளும் வெவ்வேறு திசையில் அமையும். ஹீட்லர் (Heitler)—லண்டன் (London) ஆகியோரின் கருத்தை விவரித்து பாலிங் (Pauling), சிலேட்டர் (Slater) ஆகியோர் சகப் பிணைப்பைப் பற்றித் தெளிவுபடக் கூறுகின்றனர். இரு அணுக்களிலுள்ள ஆர்பிட்டால்களும், மிக அதிகமாக ஐக்கியமாகும் பொழுது—அதாவது மிக அதிகமாகத் தழுவும்பொழுது

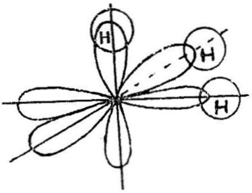
அதாவது எலக்ட்ரான் பரவல் (Electron cloud) ஒன்றோடொன்று நெருங்கிக் கலக்கும் பொழுது மிக வலுவான சகப் பிணைப்பு உண்டாகும். ஆதலால் ஆர்பிட்டால்கள் ஐக்கியமாகி அமையும் திசையைப் பொறுத்து சகப் பிணைப்பின் அமைப்பும் ஏற்படும்.

எடுத்துக் காட்டாக, நீர், அமோனியா ஆகியவற்றின் மூலக் கூறமைப்புகளைப் பார்ப்போம். ஆக்ஸிஜன் அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் வகிக்கும் ஆர்பிட்டால்களை $1s^2$, $2s^2$ $2p^2_x$, $2p_y^1$, $2p_z^1$ எனக் குறிக்கலாம். $2p_y$, $2p_z$ ஆர்பிட்டால்களில் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் இருப்பதால், இவ்விரண்டு எலக்ட்ரான்கள் தனித்தனியாக இருக்கின்றன. ஆக்ஸிஜனுடன் ஹைட்ரஜன் இணையும் பொழுது, ஆக்ஸிஜனிலுள்ள p எலக்ட்ரான்கள், ஹைட்ரஜனிலுள்ள s எலக்ட்ரான்களுடன் இணைந்து (paired) கொள்ளும். Px ஆர்பிட்டால். Py ஆர்பிட்டாலுடன் செங்கோணம் ஏற்படுத்து மாதலால் O—H பிணைப்புகளுக்கிடையே யுள்ள கோணம் 90° என அமைய வேண்டும். ஆனால் O—H பிணைப்புகளுக்கிடையே அமையும் கோணம் 104·5° ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக் கிடையே ஏற்படும் வெறுப்புணர்வும் (Repulsion) பிணைப்பில் ஈடுபடாமலிருக்கும் எலக்ட்ரான் ஜோடிகளுக்கும், பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகளுக்கும் ஏற்படும் வெறுப்பும்தான் கோணத்தை அதிகரிக்கின்றன. நீர் மூலக் கூறிலுள்ள ஆக்ஸிஜனில் பிணைப்பில் ஈடுபடாமலுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் (lone pair of electrons) இருப்பதால் இவைகளை H^+ அயனிக்கு வழங்கி ஹைட்ராக்சோனியம் அயனி (Hydroxonium ion) H_3O^+, உண்டாவதற்கு வாய்ப்புள்ளது. நைட்ரஜன் அணுவில் எலக்ட்ரான்கள் தங்கியிருக்கும் ஆர்பிட்டால்களை $1s^2$, $2s^2$, $2p^1_x$, $2p_y^1$, 2_z^1 எனக் குறிப்பிடலாம். இதில் தனித் தனியாக மூன்று P எலக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. ஆகவே அமோனியாவில் N—H பிணைப்புகளின் கோணம் 90° என அமையவேண்டும் PH_3 மூலக்கூறில், P—H பிணைப்புகளுக்குள்ள கோணம் 93° ஆகும். PH_3 மூலக் கூறு NH_3 மூலக் கூறைக் காட்டிலும் உருவில் பெரியது. ஆகையால் PH_3 மூலக் கூறில் H அணுக்களுக் கிடையே



படம் 34.
நீர் மூலக்கூறில் அணுக்கள் கலத்தல்

யுள்ள வெறுப்பு, NH_3 மூலக்கூறில் உள்ளதைக் காட்டிலும் குறைவாகவுள்ளது. அமோனியா மூலக் கூறில் பிணைப்பில் ஈடுபடாமலுள்ள $2s^2$ எலக்ட்ரான்கள் ஜோடி அமைத்துள்ளது. இதைப் பயன்படுத்தி HCl மூலக்கூறுடன் வினைபுரிந்து, ஒரு நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட நான்கு சமப்பிணைப்புடன் சேர்மம் ஏற்பட முடியும்.



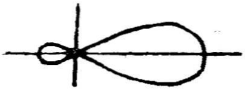
படம் 35.

அமோனியா மூலக்கூறில் அணுக்கள் கலத்தல்

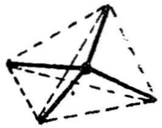
$$:NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+.Cl^-.$$

அமோனிய அயனியிலுள்ள நான்கு சம பிணைப்புகளில் மூன்று $2p$ எலக்ட்ரான்களாலும், ஒன்று $2s$ எலக்ட்ரானுலும் ஏற்படுமெனவும், மூன்று சம பிணைப்புகள் ஒரு வகையாகவும், நான்காவது சமபிணைப்பு வேறொரு வகையாகவும் இருக்குமென நினைக்கத் தோன்றும். ஆனுல் அமோனிய அயனியில் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களிலும் எவ்வித வேறுபாடும் கிடையாது. இதில் N—H பிணைப்புகளுக்கிடையேயுள்ள கோணம் 107°.

கார்பன் அணுவின் ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் $1s^2$ $2s^2$ $2p^1_x$ $3p'_y$ என அமையும். கார்பன் தனிமத்தின் இணைதிறன் நான்கு. ஆகவே நான்கு இணைதிறன் உண்டாவதற்கு $2s$ ஆர்பிட்டாலிலுள்ள இரு எலக்ட்ரான்களில் ஒன்று காலியாக



(*a*) கார்பன் அணுவின் இனக் கலப்பு செய்த நான்கு ஆர்பிட்டல்களில் ஒன்று.



(*b*) கார்பன் அணுவில் இனக் கலப்பு செய்த நான்கு ஆர்பிட்டல்களும், நான்முகி உருவம் கிடைக்க வழி செய்கின்றன.

படம் 36.

இருக்கும் $2p_z$ ஆர்பிட்டாலுக்கு உயர்த்தப்பட வேண்டும். இதனுல் $2s^1$, $2p^1_x$, $2p^1_y$. $2p^1_z$ என எலக்ட்ரான்கள் அமை

யும். ஆகவே ஒன்றுக்கொன்று 90° ஏற்படும்படி மூன்று பிணைப்புகளும், எத்திசையையும் சார்ந்திராமல் ஒரு பிணைப்பும் இம் மூலக்கூறில் இருக்குமென நினைக்கத் தோன்றும். ஆனல் கார்பனில் நான்கு பிணைப்புகளும் சமமாகவும், நான்முகி (tetrahedran) அமைப்புடனும் விளங்குகின்றன.

(*a*) படத்தில் காட்டியுள்ளபடி ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டாலும் நன்கு திடமாக அமைந்திருக்கிறது. இம்மாதிரி நான்கு ஆர்பிட்டல்களும், நான்கு ஹைட்ரஜன் *s* எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்களுடன் கலந்து (*b*) என்ற படத்தில் காட்டியபடி மீத்தேன் மூலக்கூறு அமைகிறது. கார்பன் அணுவின் எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல்களுக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின்மேலொன்று நெருக்கமாக இணைவதால் இப்பிணைப்புகள் அதிக வலுவுள்ளவையாக அமைந்திருக்கின்றன. ஆயினும் பாலிங் (Pauling) அவர்களின் வாதத்தின்படி, இந் நான்கு பிணைப்புகளும் (அதாவது *s*, *p* ஆகிய ஆர்பிட்டால்களின் இணைப்புகளாலான பிணைப்புகளும்) ஒரே தளத்தில் அமைந்தால் அப்பிணைப்புகளின் திறன் மிக அதிகமாயிருக்கும். ஆனல் அப்பிணைப்புகளுக் கிடையேயுள்ள கோணம் 109°, 28′ ஆக இருந்தால்தான், அதாவது நான்கு பிணைப்புகளும் ஒரு நான்முகி (tetrahedran) அமைப்பைக் கொடுப்பதாகக் கொண்டால் தான், அப்பிணைப்புகளின் அளந்தறிந்த திறனை நிரூபிக்க முடியுமென பௌலிங் வெளியிட்டார்.

இவ்விதமாக, *s* ஆர்பிட்டால், *p* ஆர்பிட்டால் முதலியவைகளிடையே இணைப்புகள் உண்டாவதையும், மற்றும் *d* ஆர்பிட்டால் களுடனும் இணைப்புகள் உண்டாவதையும் அணைவுச் சேர்மங்கள் (Co-ordination Compounds) அமைப்பைப் பற்றிப் படிக்கும் பொழுது பார்க்கலாம்.

மூலக்கூறு நிற மாலை (Molecular Spectra)

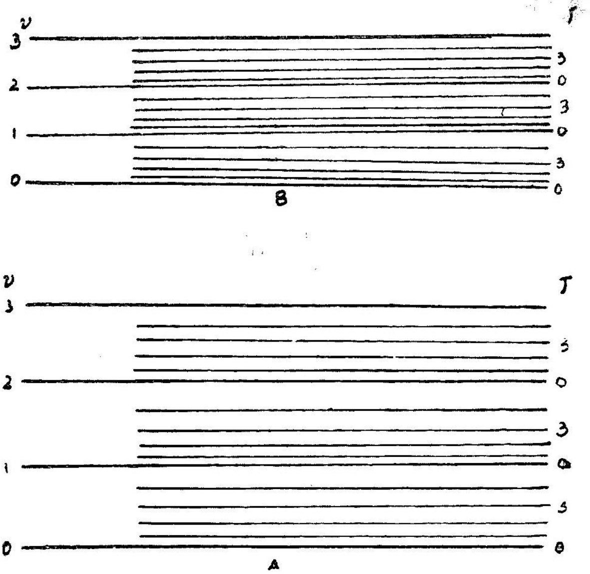
அணுநிற மாலையை ஆராயும்பொழுது எப்படி அணுவின் அமைப்பைப் பற்றி அறிய முடியுமோ அதேபோல், வாயு மூலக்கூறுகளால் வெளியிடப்படுகின்ற நிற மாலையினுதவியால் அம் மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகளை அறியலாம். அணு நிறமாலை கோடுகளைக் கொண்டதாக இருக்கும். மூலக் கூறுகளின் நிற மாலை பட்டைகளாக (band spectra) இருக்கும். ஆனல் இப் பட்டைகளை நன்ருகப் பகுப்பாய்ந்து பார்க்கும்பொழுது, ஏராளமான கோடுகள் ஒன்றுக்கொன்று அண்மையில் இருப்பது தெரியும். சாதாரணமாகப் பார்க்கும் பொழுது ஒரே பட்டையா

கத் தோன்றும். மூலக் கூறுகளின் பட்டை நிறமாலைகளை நன்கு ஆராய்ந்து அம் மூலக்கூறுகளைப் பற்றி முழு விவரமும் அறிந்திருக்கிறார்கள்.

மூன்று வகையான மூலக்கூறு நிற மாலைகள் உள்ளன. அவையாவன (1) சுழற்சி நிறமாலை (Rotational spectra) (2) அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலை (Vibrational rotational spectra) (3) எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலை, (Eelectronic spectra) இம் மூன்று வகை நிறமாலைகளின் தோற்றம் எப்படி உண்டாயிற்று என்று அறிய, மூலக்கூற்றிலுள்ள பல ஆற்றல் மட்டங்களைப் பற்றித் தெரிந்திருக்க வேண்டும். AB என்ற ஒரு ஈரணு மூலக் கூறை எடுத்துக் காட்டாகக் கொள்வோம், இரண்டு அணுக்களுக்கு முள்ள எலக்ட்ரான்களும், உட்கருக்களும் இம் மூலக் கூறில் உள்ளன. அணுக்களிலுள்ளதைப் போலவே, மூலக் கூறிலும் எலக்ட்ரான்கள் பலஆற்றல் மட்டங்களில் அமைந்திருக்கின்றன. எலக்ட்ரான்கள் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையை அடையும் பொழுது, ஆற்றல் அதிகமாகவுள்ள மட்டங்களுக்கும், பிறகு சாதாரண நிலையை அடையும் பொழுது மீண்டும் பழைய குறைந்த ஆற்றல் மட்ட நிலைக்கும் வருவது வழக்கம். மீண்டும் குறைந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்கு எலக்ட்ரான் வரும் பொழுது இரண்டு ஆற்றல் நிலைகளுக்கு முள்ள வேறு பாட்டை நிறமாலையின் கோடுகளாக வெளியிடுகிறது. இக்கோட்டின் அதிர்வு எண் (frequency) இரண்டு ஆற்றல் மட்டங்களையும் போர் (Bohr) அவர்களின் குவான்டம் கொள்கையையும் அடிப்படையாகக் கொண்டு அமையும் மூலக்கூறுகள் உட்கொள்ளும் ஆற்றல் இவ் வழியாக மட்டுமிருந்தால், அணுக்கள் வெளியிடுவது போலவே மூலக் கூறுகளின் நிறமாலைகளும், கோடுகளை மட்டும் கொண்டதாக இருக்கும். ஆனால் மூலக் கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் உட்கருக்கள் ஒன்றுக்கொன்று அதிர்வு அடைவதால் ஆற்றல் உட்கொள்ளப் படுகிறது. மற்றும் மூலக்கூறு முழுவதும் சுழற்சி அடைவதனால் ஆற்றல் உட்கொள்ளப் படுகிறது. மூலக்கூறு அதிர்வு அடைவதாலும், சுழலுவதாலும் குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலை உட்கொள்ளுவதோடு, எலக்ட்ரான்கள் இடப் பெயர்ச்சி அடைவதாலும், மேற்கொள்ள இருவகை மாற்றங்களுடன் இதுவும் சேர்ந்து சிக்கலை உண்டாக்குகின்றன. குறிப்பிட்ட அளவு குவான்டம் அளவில் ஆற்றலை உட்கொள்ளுவதாலுண்டான அதிர்வு, மற்றும் சுழற்சி ஆகியவைகளோடு எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டங்களையும் கீழ்க்கண்ட படத்தில் தெளிவாகக் காணலாம்.

A, என்று காட்டும் தொகுதியிலடங்கிய பல கோடுகள், மூலக் கூறின் அடி மட்டமான எலக்ட்ரான் ஆற்றல்களைக் காட்டு

கின்றன. அதே போன்று B என்று காட்டும் தொகுதியிலடங்கிய பல கோடுகள் முந்தியதை விட சற்று அதிகமான ஆற்றலைப் பெற்று, கிளர்ச்சியுற்ற நிலையிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின்



படம் 37.

மூலக்கூறில் ஆற்றல் மட்டங்கள்

ஆற்றலைக் காட்டுகின்றன. ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டமும் பல அதிர்வு உள் ஆற்றல் மட்டங்களாக (sub levels) காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இந்த அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள் v என்னும் குவான்டம் எண்ணால் குறிக்கப்படுகின்றன. அவ்விதமாக ஒவ்வொரு அதிர்வு ஆற்றல் மட்டமும் பல சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களைக் குறிக்கும் கோடுகளானவை. இந்தச் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்கள் j என்னும் குவன்டம் எண்ணால் குறிக்கப்படுகின்றன. இவ்விதமாக $n=1$, $n=2$ என்று காட்டியிருப்பதைப் போல, மேலும் $n=3$, 4 எனப் பல எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டங்கள் ஒவ்வொரு மூலக் கூறிலும் உள்ளன. ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டத்திலும் பல அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களும் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களும் உள்ளன.

மேலே கூறிய விவரங்களின் படி, பலவித வெளிவிடு நிற மாலைகளுக்குத் (emission spectra) தேவையான ஆற்றலளவுகளில் சுழற்சிக்கு குறைந்த அளவும், அதை விடச் சிறிது கூடிய அளவில் அதிர்வு சுழற்சிக்கும் தேவைப்படுகிறது. கடைசியாக எலக்ட்ரான் இடமாற்றத்திற்கு எல்லாவற்றையும் விட அதிகமான ஆற்றல் அளவு தேவைப்படுகிறது எனத் தெரிகிறது. கிளர்வு நிலையை உண்டாக்கும் ஆற்றலினளவைக் குறித்த அளவு செலுத்தினால் குறிப்பிட்ட அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலடங்கிய ஒரு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து அதே அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள மற்றொரு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டத்திற்கு மாற்றம் செய்து சுயமான சுழற்சி நிற மாலையை அடையலாம், இதற்கு வேண்டிய ஆற்றலளவுகள் மிகக் குறைவாகையால் தொலை தூரப் புறச் சிவப்புப் பகுதியில் (far infrared) இந் நிறமாலை காணப்படுகிறது. மற்றும் கிளர்ச்சியூட்டும் ஆற்றலினளவு சிறிது அதிகமாயிருந்தால், குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டத்திலடங்கிய அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்தில் மாற்ற மேற்பட்டு அதற்குத் தகுந்த நிறமாலை உண்டாகும். மேலும் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்தில் மாற்றம் ஏற்பட்டால் அதனுள்ளடங்கிய சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களிலும் மாற்ற மேற்படுமாகையால் அதிர்வு நிற மாலையில் உள்ள ஒவ்வொரு கோட்டிற்கும் சுழற்சி நுண்வரி அமைப்பு (rotational fine structure) உண்டாகும். ஆகவே அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலை அண்மைப்புறச் சிவப்புப் பகுதியில் (near infrared) தென்படுகிறது. அதாவது இந் நிறமாலையிலுள்ள கோடுகளின் அலை நீளங்கள் ஒன்று முதல் 50μ வரை அமைந்திருக்கும். முடிவாக மேலும் அதிகமான ஆற்றலை மூலக் கூறுகள் உட்கொள்ளும் பொழுது எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி ஏற்படும். இம்மாற்றத்துடன் கூடவே அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களும் ஏற்பட்டு அத்துடன் சேர்ந்து சுழற்சி ஆற்றல் மாற்றங்களினால் ஏற்படும் நுண்வரிஅமைப்பும் காணப்படும். இந் நிலையில் நமக்குக் கிடைக்கும் நிறமாலை அதிக சிக்கல்கள் நிறைந்த எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலையாகும். இவ்வகையான எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலை புற ஊதா நிறப் பகுதியிலும் நிறப்பகுதியிலும், கண்ணுறும் (visible) பகுதியிலும் அமைந்திருக்கும்.

சுழற்சி நிறமாலை (Rotation spectra)

கிளர்ச்சியைத் தூண்டும் மின் காந்தக் கதிர்களுடன் கலந்து, கலப்படமற்ற சுழற்சி நிறமாலையைக் கொடுப்பதற்கு, மூலக்கூறு, நிலையான இரு முனை திருப்புத் திறனுள்ளதாயிருக்க வேண்டும். அதாவது இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்யமாகவுள்ள மூலக் கூறுகள் தனிச் சுழற்சி நிற மாலைகளைக் கொடுப்பதில்லை.

ஈரணு மூலக்கூறை, ஒரு திண் சுழலி (rigid rotator) அதாவது இரண்டு முனைகளிலும் உருண்டை வடிவமான அணுக்களைக் கொண்ட கோடு வடிவமைந்த பொருளாக உருவகப் படுத்திக்கொள்ள வேண்டும். இக்கோட்டின் நீளம் r_0 அதாவது இரண்டு அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கு மிடையே உள்ள தூரமாகும்.

அலைஇயக்க இயல் விதிகளின்படி இத்திண் சுழலியின் ஆற்றல் குறிப்பிட்ட சுழற்சி குவான்டம் எண் மட்டத்திலிருக்கும்பொழுது, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$EJ = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) J(J+1)$$

EJ = திண் சுழலியின் ஆற்றல்

J = சுழற்சி குவான்டம் மட்டநிலை எண்

I = மூலக்கூறின் நிலைமைத் திருப்புத்திறன் (Moment of inertia)

h = பிளாங்க் மாறிலி

மேலும், $I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right) r_0^2$ என்னும் சமன்பாடு, பௌதீக விதியின்படி கிடைத்த சமன்பாடாகும். m_1, m_2 என்பன அணுக்களின் எடைகளாகும். r_0...... இரண்டு அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கு முள்ள இடைவெளியாகும்.

இச்சமன்பாட்டில் J-இன் மதிப்பு 0, 1, 2, 3......... ஆக இருக்கலாம்.

சுழற்சி குவான்டம் எண் J^1-இலிருந்து மேல்மட்ட சுழற்சி குவான்டம் எண்ணான J-க்கு மாறும்பொழுது, இரு மட்டங்களுக்குமுள்ள ஆற்றல் மாறுபாட்டைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்.

$$\Delta Er = EJ - E_{j}^{1} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) [J(J+1) - J'(J'+1)]$$ சுழற்சி மாற்றங்கள் நிகழும் பொழுது J-இன் மதிப்பு கீழ்க்கண்டவாறு தான் அமையும்.

$\Delta J = J - J' = 1$. J-இன் மதிப்பை மேலேயுள்ள சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\Delta Er = h\nu = \left(\frac{2h^2}{8\pi^2 I}\right) J.$$

அல்லது, $\nu = \left(\frac{h}{4\pi^2 I}\right) J$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இச்சமன்பாட்டில் $\frac{h}{4\pi^2 I}$ என்பது ஒரு மூலக்கூறை எடுத்துக் கொண்டால், மாறிலியாதலால், அம்மூலக்கூறின் சுழற்சி நிற மாலையில் உள்ள கோடுகளின் அதிர்வு எண்கள் J–இன் மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும். ஆகவே, J-இன் பல மதிப்புகளுக்குப் பொருந்துகிற அதிர்வு எண்களையுடைய கோடுகளை மூலக் கூறின் தனிச்சுழற்சி நிறமாலையிலிருந்து கண்டு, மூலக்கூறின் நிலைமைத் திருப்புத்திறனைக் கணக்கிடலாம். இந்த முடிவி லிருந்து இரண்டு அணுக்களுக்கு மிடையேயுள்ள இடைவெளி r_0 ஐக் கணக்கிடலாம். தனிச்சுழற்சி நிறமாலை ஆராய்ச்சியின் வழியாக அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இடைவெளியைக் கணக் கிட்டு விடலாமெனினும், தனிச்சுழற்சி நிறமாலை தொலைதூரப் புறச்சிவப்புத் தொகுதியில் காணப்படுவதால் அத்தொகுதியில் ஆராய்ச்சி செய்வது கடினம். ஆகையால் வேறுபல வழிகள் கையாளப் படுகின்றன.

அதிர்வுச் சுழற்சி நிறமாலை (Vibration rotation spectra)

நிலையான இருமுனைத் திருப்புத் திறன்களைக் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறுகள்தான் அதிர்வுச் சுழற்சி நிறமாலையைக் கொடுக்கின்றன. ஆயினும் இரண்டுக்கு மேற்பட்ட அணுக் களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் இருமுனைத் திருப்புத் திறனற்றவையாயினும், இவ்வகை நிறமாலையைக் கொடுக் கின்றன.

ஈரணு மூலக்கூறின் உட்கருக்களின் அதிர்வு இயக்கத்தை, சீரிய இயக்க அலைவியற்றி (Simple harmonic oscillator) எனக் கொள்வோம். அதாவது இரண்டு அணுக்கள் அலைவடையும் பொழுது அவைகளின் மீட்சிவிசை (Resting force) இவ்விரண்டு அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள இடைவெளியைப் பொறுத்திருக் கும். இவ்வகையான அலைவியற்றிக்கு அலைவியக்க இயல்விதிப் படி, அதிர்வு ஆற்றல் E_v 2-ம், அடிப்படை அலைவு அதிர்வு எண் ν_0 2-ம் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி தொடர்பு கொண்டிருக் கின்றன.

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\, h\nu_0$$

இங்கு v = அதிர்வு குவான்டம் எண். v-இன் மதிப்பு 0, 1, 2... ஆக இருக்கலாம். அப்படியானல் $v = 0$ என்றிருந்தால் $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. எஞ்சிய ஆற்றலுக்கு,

அடிநிலை ஆற்றல் (Zero point energy) என்று பெயர். அமைப்பை 0°A வெப்பநிலைக்குக் குளிர்வித்த போதிலும்கூட இவ்வாற்றலை நீக்க முடியாது. அதிர்வு குவான்டம் எண் v' இலிருந்து, குவான்டம் எண் v-க்கு அதிர்வு மாற்றம் நிகழும்பொழுது, உட்கொள்ளப்படும் ஆற்றலின் அளவைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\Delta Ev = Ev - Ev' = (v+\tfrac{1}{2})\, h\gamma_{\circ} - (v'+\tfrac{1}{2})\, h\gamma_{\circ} = (v-v')\, h\lambda_{\circ}$$

இவ்வதிர்வு மாற்றங்களோடு, நிகழ்ந்த சுழற்சி மாற்றங்களாலான ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\Delta E = \Delta Ev \pm \Delta E_r$$

அதாவது, $\Delta E = h\nu = (v-v')\, h\gamma_{\circ} \pm \left[\frac{h^2}{4\pi^2 I}\right] J$

ஆகையால் $\nu = (v - v')\, \gamma_{\circ} \pm \left[\frac{h}{4\pi^2 I}\right] J$

$$= \Delta v \gamma_{\circ} \pm \left[\frac{h}{4\pi^3 I}\right] J$$

இச்சமன்பாட்டின்படி Δv-ஐ அதிர்வு மாற்றமாகக்கொண்ட ஒரு கோட்டிற்குப் பதிலாக, + குறியிட்ட தொடரின் மதிப்புக்குச் சமமாக ஒரு கோடும், அதற்கு எதிரில் — குறியிட்ட தொடரின் மதிப்புக்குச் சமமாக ஒரு கோடும் ஆக இரண்டு கோடுகள் கிடைக்கின்றன. ஆகவே அதிர்வுச் சுழற்சி நிறமாலையில் இவ்வாருகப் பலகோடுகள் காணப்படும். இக்கோடுகளின் அதிர்வு எண்களை அளந்து, மேலே கொடுத்திருக்கும் சமன்பாட்டின் உதவியால் I-இன் மதிப்பைக் கண்டு, பிறகு மூலக்கூறின் அணுக்கள் பிரிந்திருக்கும் இடைவெளியைக் கணக்கிடலாம்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறின் அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலையை, நன்கு கூர்ந்து ஆராய்ந்தால், மேற்பார்வைக்குத் தனிக்கோடாகத் தெரிவது, வெகு நெருக்கமாக அமைந்திருக்கும் இரண்டு கோடுகளெனக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. இதற்குக் காரணம், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் Cl_{35}, Cl_{37} ஆகிய இரு ஐசடோப்புகளானவை யாகையால் ஒவ்வொரு வகை மூலக்கூறும் ஒவ்வொரு கோட்டைக் கொடுக்கின்றன எனத்தெரிகிறது.

ஒரு சீரிசை அலைஇயற்றியில் (Harmonic Oscillator) ஓர் அலகு தூரத்திற்குள்ள மீட்சி விசையை, k எனக்கொண்டால் அதன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காணலாம்.

$$k = 4\pi^2 \gamma_o^2 \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

இங்கு m_1, m^2 என்பன அதிர்வடையும் அணுக்களின் எடைகள். ஆகவே ஒரு மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வு எண் (Fundamental vibration frequency) தெரிந்திருந்தால்தான் அம் மூலக்கூறின் (Force Constant) விசை மாறிலியைக் கணக்கிடலாம். இவ்வகையில் ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகளின் விசை மாறிலிகளைக் கணக்கிட்டு ஆராயும்பொழுது கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைத்தன.

		r		k	
ஹைட்ரஜன்					
	ஃபுளோரைடு	$0{\cdot}92 \times 10^{-8}$	செ.மீ.	$9{\cdot}2 \times 10^{5}$	டைன் செ.மீ.
,,	குளோரைடு	1·28	,,	4·8	,,
,,	புரோமைடு	1·42	,,	3·9	,,
,,	அயோடைடு	1·60	,,	3·0	,,

இவ்வட்டவணையிலிருந்து ஹைட்ரஜன் ஹேலைடு மூலக் கூறுகளின் முக்கியமான பண்புகள் வெளியாகின்றன. ஒன்று இம்மூலக்கூறுகளில் ஃபுளோரைடிலிருந்து அயோடைடுக்குப் போகும்பொழுது இரண்டு அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரம் அதிகரித்துக் கொண்டு போகிறது. இரண்டாவதாக, இரண்டு அணுக்களையும் பிணைக்கும் விசை ஃபுளோரைடில் மிக அதிகமாகவும் அயோடைடில் மிகக்குறைவாகவும் இருப்பதைப் பார்க்கிறோம். இம்மூலக்கூறுகளை வெப்பமூட்டும் பொழுது, அயோடைடு வெகு எளிதில் பிரிகை புரிந்துவிடுவதன் காரணம் நன்கு புலனாகிறது.

எலக்ட்ரான் நிறமாலை (Electronic Spectra)

மூலக்கூறிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஒரு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து, ஆற்றல் அதிகமாகவுள்ள மற்றொரு மட்டத்திற்குத் தாவும்பொழுது உட்கொள்ளும் ஆற்றலளவைப் பொறுத்து இவ்வகை நிறமாலையை அடையலாம். எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டத்தில் மாற்றம் நிகழும்பொழுது, அதிர்வு மட்டங்களிலும்

சுழற்சி மட்டங்களிலும் மாற்றங்கள் நிகழும். ஆகவே Ee', Ev', Er' என்பன மூலக்கூறின் எலக்ட்ரான், அதிர்வு, சுழற்சி ஆற்றல் களாக மாற்றத்திற்கு முன்பும், Ee, Ev, Er என்பன அவைகளின் மதிப்புகளாக மாற்றத்திற்குப் பின்பும் கொண்டால்.

மூலக்கூறின் தொடக்கநிலை ஆற்றல் $E' = Ee' + Ev' + Er'$

,, முடிவுநிலை ஆற்றல் $E = Ee + Ev + Er$

ஆகும். எலக்ட்ரான் மாற்றத்தினுலுண்டான ஆற்றல் மாற்ற மாவது :

$$\triangle E = (Ee - Ee') + (Ev - Ev') + (Er - Er')$$
$$= \triangle Ee + \triangle Ev + \triangle Er$$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து வீசு கதிரின் அதிர்வெண்ணைக் கணக் கிடலாம்.

$$\gamma = \frac{\triangle E}{h} = \frac{\triangle Ee + \triangle Ev + \triangle Er}{h}$$

இங்கு $\triangle Ev$, மற்றும் $\triangle Er$ இவைகளின் மதிப்புகள் அதிர்வு குவான்டம் எண்கள், சுழற்சி குவான்டம் எண்கள் இவை களைப் பொருத்திருப்பதால். எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலையில் ஏராளமான கோடுகள் தென்படுகின்றன. அவை ஒன்ருே டொன்று இணைந்தும் தென்படும். ஆகவே எலக்ட்ரான் நிற மாலையை நன்கு ஆராய்வது மிகவும் கடினமான வேலையாகும். இருப்பினும் மற்றவகை நிறமாலைகளைக்காட்டிலும் எலக்ட்ரான் நிறமாலைதான் ஆராய்ச்சிக்கு எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இதற்கு முக்கியமான காரணம். இந்நிறமாலை கண்ணுறும் பகுதியிலும், புறஊதாநிறப் பகுதியிலும் அமைந்திருப்பதுதான். இப்பகுதியில் நிறமாலையை நன்கு எளிதில் ஆராயலாம். பொது வாக எலக்ட்ரான் நிறமாலையை ஆராய்ந்து காணும் முடிவுகளும் மற்ற இரண்டு நிறமாலைகளை ஆராய்ந்து கண்ட முடிவுகளும் ஒத்திருக்கின்றன. மேலும் எலக்ட்ரான் நிறமாலையை ஆராய்ந்து மூலக்கூறுகள் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் எவ்வாறு செயல்படு கின்றன எனக்காணலாம். மற்றும் மூலக்கூறு பிரிந்து, அணுக் களாவதற்கு எவ்வளவு ஆற்றல் தேவை எனவும் அறியலாம்.

எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலையைச் சோதித்துப் பார்த் தால், பட்டையின் ஒரு ஓரத்தில் உள்ள கோடுகள் ஒவ்வொன் றுக்குமுள்ள இடைவெளி குறைந்து கொண்டே போய்க் கடைசி யில் கோடுகள் மறைந்து தொடர் நிறமாலையாக மாறிவிடுகிறது. (Continuous emission) கோடுகள் மாறி, தொடர்நிறமாலை

தொடங்குமிடத்திற்குப் பொருத்தமான அதிர்வெண்களை யுடைய வீசுகதிரைப் பயன்படுத்தினுல் அம்மூலக்கூறு பிரிகை அடையுமெனக் கணக்கிடலாம்.

(Ortho, para) ஆர்த்தோ, பேரா, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு களை முதல் முதலாகக் கண்டுபிடிப்பதற்கு எலக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலை பயன்பட்டது. ஹைட்ரஜன் வாயு மூலக்கூறின் பட்டை நிறமாலையில், ஒன்றுவிட்டொன்றுள்ள சுழற்சிக் கோடு கள் பிரகாசமாகவும், மற்றவை மங்கலாகவும் தென்பட்டன. இப்படி இரண்டு வகையான ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகள் இருக்க வேண்டுமென, பிறகு அறிமுறை வழிகளால் கண்டறியப் பட்டது. இவ்விரு வகை ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளுக்கு, அவைகளிலுள்ள உட்கருக்களின் சுழற்சிக்குப் பொருந்தும் வகையில் ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜன் என்றும், பாரா ஹைட்ரஜன் என்றும் பெயரிடப்பட்டது.

இராமன் நிறமாலை (Raman Spectra)

பட்டை நிறமாலை ஆராய்ச்சியில், மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு, மற்றும் சுழற்சி அதிர்வெண்களை எளிதில் காண்பதற்கு இராமன் விளைவு (Raman effect) மிகவும் பயன்படுகிறது. 1928-ஆம் ஆண்டு இந்திய விஞ்ஞானி C. V. இராமன் என்பவர் கீழ்க் கண்ட விவரத்தைக் கண்டுபிடித்தார். அதிர்வு எண் γ ஆக வுள்ள கதிர் வாயு, திரவம் அல்லது திடநிலைப் பொருள்கள் மேல் பட்டு சிதறும்போதும், அக்கதிர்களை 90° கோணத்தி லிருந்து கவனித்தால், வெளிப்படும் கதிர்களில் முதலில் பயன் படுத்திய கதிர்களின் அதிர்வெண்களைத் தவிர, பிற அதிர்வெண் களையுடைய கதிர்களும் தென்படுகின்றன. மேலும் படுகதிரின் அதிர்வெண்ணிற்கும், சிதறுகதிரின் அதிர்வெண்ணிற்கும் உள்ள வேறுபாட்டை இராமன் அதிர்வெண் (Raman Frequency) என்று கூறுவது வழக்கம். இந்த இராமன் அதிர்வெண்ணின் மதிப்பு முழுவதும், சோதனைக்குட்படுத்தப்பட்ட பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்திருக்குமேயல்லாது, படுகதிரின் அதிர் வெண்ணிற்கும் இதற்கும் தொடர்பு கிடையாது.

படுகதிரிலிருந்து, மூலக்கூறுகள் வேண்டிய அளவு ஆற்றலை யுட்கொண்டு அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலும் சரி சுழற்சி ஆற்றல் மட்டத்திலும் சரி, கீழ்மட்டத்திலிருந்து மேல்மட்டத் திற்கு ஆற்றல் மாற்ற மேற்படுகிறது. படுகதிரிலிருந்து சிறிது ஆற்றலை உட்கொண்ட பிறகு வெளிவரும் கதிருக்கு அதிர்வு எண் குறைந்திருக்கும். அவ்வகையில் கிடைக்கும் நிறமாலைக்

கோடுகளுக்கு, ஸ்டோக்ஸ் (Stokes) கோடுகள் எனப்பெயர். சில மூலக்கூறுகள் படுகதிர்களிலிருந்து ஆற்றலை உட்கொள்ளு வதற்கு மாறாக, மேல்மட்டங்களிலுள்ள அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களிலிருந்து சிறிது ஆற்றலை வெளிவிட்டால், சிதறும் கதிர்களின் அதிர்வு எண் சிறிது அதிகமாயிருக்கும். இப்படிக் கிடைக்கும் கோடுகளுக்கு எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கோடுகள் (Anti Stokes lines) எனப்பெயர்.

பல மூலக்கூறுகளில் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு மாற்றங்களில் அளந்த இராமன் அதிர்வெண்களும் பட்டை நிறமாலை ஆராய்ச் சியில் கிடைத்த முடிவுகளும் சிறுதும் வேறுபடாமல் ஒத்திருக் கின்றன. ஆகையால் மிகவும் கடினமான சோதனைகளையுடைய புறச் சிவப்பு நிறமாலைப் பகுதியில் ஆராய்ச்சி செய்வதைவிட கண்ணுறும் நிறமாலைப் பகுதியில் ஆராய்ச்சி செய்வது மிகவும் எளிதாகும், மேலும் நிலையான இரு முனைத் திருப்புத்திறனற்ற மூலக்கூறுகளான O_2, Cl_2 முதலிய மூலக்கூறுகளுக்கும் இராமன் அதிர்வெண்களை அளந்தறியலாம். இராமன் விளைவை வெகு எளிதில் ஆராய்ச்சி செய்து முடிவு காணலாமாதலால் ஏராள மான சேர்மங்களின் அமைப்புக்கள் இம்முறையில் உறுதி செய் யப் பட்டிருக்கின்றன. அவைகளில் சிலவற்றை இங்கு பார்ப் போம்.

மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஒவ்வொரு வகையான பிணைப்புக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வு எண்ணைத் தொடர்பு படுத்துவது வழக் கம். இம் முடிவு முற்றிலும் சரி என்று சொல்ல முடியாது. இருப்பினும் ஏறத்தாழச் சரியான முடிவுகள் இவ்வகையில் கிடைக்கின்றன. கீழே கொடுத்திருக்கும் பட்டியலில், ஒவ்வொரு பிணைப்புக்கும் சரியான இராமன் அதிர்வு எண்கள் காட்டப் பட்டிருக்கின்றன.

பிணைப்பு	அதிர்வு எண் (அலை எண்ணில்)	பிணைப்பு	அலை எண்
C—C	800—860 செ.மீ.	C—N	880—930
C=C	1600—1650 ,,	C=N	1650
C≡C	2100—2250	C≡N	2150
C—O	820—880		
C=O	1710—1750		
C≡O	2160		

மேலே கொடுத்திருக்கும் அட்டவணையிலிருந்து, மூலக் கூறுகளின் அமைப்பை அறியலாம். ஐசோசயனேட் தொகுதி யின் அலை எண் 2150/செ.மீ. ஆக இருப்பதால் கார்பனுக்கும், நைட்ரஜனுக்குமுள்ள பிணைப்பு மும்மைத் தன்மையுள்ளதெனத் தெரிகிறது. அரோமாட்டிக் சேர்மங்களில் கார்பன் அணுவிற் கும் மற்றொரு கார்பன் அணுவிற்குமுள்ள பிணைப்பு இரட்டைத் தன்மையுடையது எனத்தெரிகிறது. மேலும் இராமன் நிறமாலை யினுதவியைக் கொண்டு பல நூற்றுக் கணக்கான சேர்மங் களின் உள்ளமைப்பை உறுதிப் படுத்தியிருக்கிறார்கள். அசட் டோ அசட்டிக் எஸ்டரின் அமைப்பை இராமன் நிறமாலையை ஆராயும் பொழுது அதில் >C=O தொகுதியின் கோடுகள் தான் தென்பட்டன வாகையால் பெரும்பாலும் கீட்டோனாகத் தான் அந்த எஸ்டர் இருக்க முடியுமெனத் தெரிகிறது. மேலும் கார்பன் மானாக்சைடு சேர்மத்தின் இராமன் அலை எண் 2155/ செ.மீ. ஆகையால் கார்பனுக்கும் ஆக்ஸிஜனுக்கும் மும்மைப் பிணைப்பு இருக்கவேண்டு மெனத் தெரிகிறது.

9. அமிலங்களும் காரங்களும்

(Acids and Bases)

அமிலங்களைப் பற்றியும், காரங்களைப் பற்றியும் பல வகைகளில் விளக்கங்கள் தரப்பட்டன. அமிலமென்பது புளிப்பாகவும் நீல லிட்மசை சிவப்பாக மாற்றக் கூடியதாகவும் காரங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளைக் கொடுக்கக்கூடிய தன்மையுடையதாகவும் இருக்கு மெனக் கொள்ளப்பட்டது. அவ்வித மாகவே காரமென்பது சிவப்பு லிட்மசை, நீல நிறமாக மாற்றக் கூடியதும், கரைசல் வழுவழுப்பான தாகவும் அமிலத்துடன் சேர்ந்து உப்பு கொடுக்கக் கூடியதாகவும் கொள்ளப் பட்டது. அமிலங்கள் உலோகத்துடன் கலந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவை கொடுக்கக் கூடிய தாகையால் அமிலமென்பது ஹைட்ரஜன் வாயுவைக் கொண்ட பொருள் எனக் கொள்ளப்பட்டது. அர்ரீனியஸ் அயனிக் கொள்கையின்படி, ஒரு பொருள், நீர் அல்லது அதைப் போன்ற கரைப்பானில் கரைந்து ஹைட்ரஜன் அயனியைக் கொடுத்தால் அப்பொருள் அமிலம் எனக் கொள்ளப்பட்டது, அதே போன்று காரங்கள் என்பன நீரில் கரைந்து ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளைக் கொடுக்கும் பொருள்களாகும். அதிக அளவில் அயனிகளாகப் பிரிபவைகளை வீரிய அமிலங்கள் (strong acids) மற்றும் வீரிய காரங்கள் எனக்கொள்ளப்பட்டன. குறைந்த அளவில் அயனிகளாகப் பிரிபவைகளை வீரியமற்ற அமிலங்களாகவும், காரங்களாகவும் பிரிக்கப் படுகின்றன, (weak acids and bases). அமிலமும் காரமும் ஒன்று சேரும்பொழுது அமிலத்திலிருந்து பிரியும் ஹைட்ரஜன் அயனியும், காரத்திலிருந்து பிரியும் ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் இணைந்து நீர் மூலக் கூறைக்கொடுக்கும் வினைக்கு நடுநிலையாக்கல் (neutralization) எனப் பெயர். அர்ரீனியஸ் கொள்கைகளைக் கொண்டு நீர் கரைப்பானாகச் செயல்படும் நடுநிலையாக்கல் வினைகளை மட்டும்தான் விளக்க முடியும். நீரைத் தவிர மற்ற திரவங்களைக்

கரைப்பானுகச் செயல்படும் வினைகளுக்கு அர்ரீனியஸ் பிரி வினைக் கொள்கைப் பொருந்துவதில்லை.

லவ்ரி-பிரான்ஸ்ட்டட் அமில காரக் கொள்கை (Lowry-Bronstead theory of acids and bases)

இக் கொள்கையின்படி, அமிலமென்பது, புரோட்டானை வழங்கும் பொருள் (proton donar) ஆகும். மற்றும் காரம் என்பது புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்ளும் பொருள் ஆகும் (proton acceptor) வீரிய அமிலமென்பது புரோட்டானை வெகு எளிதில் வழங்கும். அதே போன்று வீரிய காரமென்பது, புரோட்டானை வெகு எளிதில் ஏற்கும்.

அமிலத்திற்கும், காரத்திற்கும் உள்ள தொடர்பைக் கீழ்க் கண்ட சமன் பாட்டிலிருந்து அறியலாம்

$$A \rightleftharpoons H^+ + B$$

அமிலம் புரோட்டான் காரம்

அமிலமும் காரமும். ஒரு புரோட்டானுல் வேறு பட்டிருந்தால் அவ்வமிலமும் காரமும் (Conjugate pair) இணை ஜோடி என அழைக்கப்படும். ஆகவே ஒவ்வொரு அமிலத்திற்கும் ஒரு இணைகாரம் இருப்பதும், அது போலவே ஒவ்வொரு காரத்திற்கும் ஒரு இணை அமிலம் இருப்பதும் தெரிகிறது. மற்றும் இக் கொள்கையின்படி, அயனிகள் மூலக்கூறுகள் முதலியவைகள் அமிலங்களாகவும், காரங்களாகவும் செயல்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக NH_4^+ அயனி, HCl மூலக்கூறு ஆகியவை அமிலங்களாகக் கீழ்க் கண்ட வகையில் செயல்படுகின்றன.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + NH_3$$

இங்கு அமோனிய அயனி, அமிலமாகவும், அமோனியா மூலக்கூறு அதன் இணைக் காரமாகவும் செயல் படுகின்றன. அதைப் போலவே,

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl$$

என்ற சமன்பாட்டில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு அமிலத்திற்கு, குளோரைடு அயனி இணைகாரமாகும்.

மேலே காட்டிய இரு உதாரணங்களிலும், நீர்மூலக் கூறு ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக்கொண்டு, ஹைட்ராக் சோனியம்

H_3O^+ அல்லது ஆக்சோனிய அயனியாக மாறுகிறது. ஆகவே லவ்ரி பிரான்ஸ்டட் கொள்கைப்படி, நீர் மூலக்கூறு புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்வதால் காரமென்றும் H_3O^+ அயனி புரோட்டானை வழங்குவதால் அமில மென்றும் ஒன்றுக்கொன்று இணை ஜோடி அமில காரமென்றும் தோன்றுகிறது.

இரண்டாவதாக, ஒரு பொருள் அமிலமாகச் செயல்படுவதற்கு அதிலிருந்து பிரியும் புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்வதற்கு ஒரு காரம் இருத்தல் வேண்டு மெனத் தெரிகிறது. ஆகவே, நீர், ஆல்க்கஹால் போன்ற கரைப்பான்கள் புரோட்டான்களை ஏற்றுக்கொண்டு காரங்களாகச் செயல்படுவதால்தான் நடுநிலையாக்கல் வினைகள் இக் கரைப்பான் களாலான கரைசல்களில் எளிதில் நடக்கின்றன.

நீரில் கரைந்த அமிலம் சமநிலை அடைவதைக் கீழ்க் கண்ட உதாரணத்தால் காணலாம்.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^1$$

அமிலம் 1 காரம் 2 அமிலம் 2 காரம் 1

இச் சமநிலையில், வினை வலது பக்கம் அதிக அளவில் நடைபெறுகிறதா அல்லது இடது பக்கம் அதிக அளவில் நடைபெறுகிறதா என்பது அதில் செயல்படும் அமில காரங்களின் வீரியத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது. அமிலம் 1 என்பது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறினுல், அது புரோட்டானை வெகு எளிதில் வழங்கிவிடுமாதலால் நீர் மூலக்கூறு அப் புரோட்டானை ஏற்றுக் கொண்டு அமிலம் 2ஆக மாறிவிடுகிறது. ஆகவே சமநிலை வலது பக்கம் அதிகமாகச் செயல்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடிலிருந்து பிரியும் காரம் 1, அதாவது குளோரைடு அயனி Cl^-, ஒரு வீரியமற்ற காரமாகச் செயல்படுகிறது. ஏனெனில் இச்சம நிலையில் வினை இடது பக்கம் குறைவாகத்தான் நடைபெறுகிறது. ஆகவே அமிலம் வீரியமுள்ளதானுல் அதன் இணை காரம் வீரியமற்றதாயிருக்கு மெனத் தெரிகிறது. இதைப் போலவே, காரம் வீரிய முள்ளதானுல், அதன் இணை அமிலம் வீரியமற்றதாயிருக்கும்.

நீர் காரத்தன்மையோடு செயல் புரிவதல்லாமல் அமிலத் வன்மையும் பொருந்தியுள்ளது.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

காரம் 1 அமிலம் 2 அமிலம் 1 காரம் 2

இச் சமநிலை இடது பக்கம் அதிகமாகச் செயல்படுகிறதாகையால் OH- அயனி வீரியம் பொருந்திய காரமாகவும், NH_4^+ அயனி சுமாரான வீரியம் பொருந்திய அமிலமாகவும் செயல்படுகின்றன. NH_3 என்னும் காரம் வீரியம் குறைந்த காரமாகவும் H_2O என்னும் அமிலம் (இங்கு கரைப்பானாகப் பயன்படுகிறது) வீரியம் குறைந்ததாகவும் செயல்படுகின்றன.

அமிலத் தன்மை அல்லது காரத்தன்மை என்பது, ஒரு பொருள் கரைந்திருக்கும் கரைப்பானைப் பெரிதும் பொறுத்திருக்குமெனக் கண்டோம். நீர் கரைப்பானாகச் செயல்படும் உதாரணங்களைக் கண்டோம். திரவ அமோனியாவில் அசட்டிக் அமிலம் மிக வீரியமுள்ள அமிலமாகச் கெயல்படுகிறது. ஏனெனில், அமோனியா திரவத்தில் அசட்டிச் அமிலம் புரோட்டான்களை எளிதில் வழங்க முடிகிறது. அமோனியாவும் இப்புரோட்டான்களை எளிதில் ஏற்றுக் கொள்கிறது,

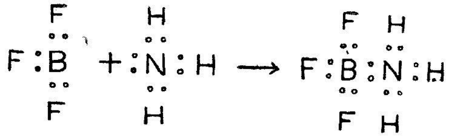
$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$$

சாதாரணமாக மிக வீரியமுள்ள அமிலங்களாகக் கருதப்படும் ஹைட்ரோ குளோரிக், சல்ஃபூரிக் அமிலங்களின் வீரியத் தன்மையும், அமோனியத் திரவத்தில் செயல்படும் பொழுது அசட்டிக் அமிலத்தின் வீரியத் தன்மையும் அனேகமாக சமமாயிருக்கின்றன.

லூயி கொள்கை (Lewis Theory of acids and bases)

இக்கொள்கையின்படி எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுக் கொள்ளக் கூடிய பொருள்கள் (அணுக்கள், அயனிகள், மூலக் கூறுகள்) அமிலங்கள் எனக் கொள்ளப் படுகின்றன. மேலும் எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் தன்மையுடைய பொருள்கள் எல்லாம் காரங்களாகக் கொள்ளப் படுகின்றன.

லூயி அமிலமும், லூயி காரமும் சேர்ந்து நடுநிலைப் பொருள் கொடுக்கும் வினையை, நடுநிலையாக்கல் எனச் சொல்லலாம். உதாரணமாக

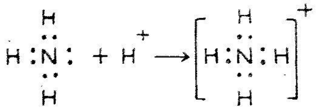


அமிலம் காரம் நடுநிலைப் பொருள்

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

இங்கு ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் உள்ள புரோட்டான் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுக் கொள்ளக் கூடியதாகையால் அது அமிலமாகிறது.

மற்றும்,



இங்கு அமோனியா மூலக்கூறு இரண்டு எலக்ட்ரான்களை வழங்குவதால் அது காரமாகக் கொள்ளப் படுகிறது. இங்கு கொடுத்திருக்கும் விளக்கத்தின்படி, Ag^+, AlF_3 BF_3 ஆகியவை அமிலங்களாகவும், நீர், நைட்ரேட்டு அயனி, OH' அயனி ஆகியவை காரங்களாகவும் கொள்ளப் படுகின்றன. ஆகவே, அமிலம் என்று சொல்லும் பொருளில் ஹைட்ரஜன் அணுவே இல்லாமலும் இருக்கலாமெனத் தெரிகிறது, மேலும் பொருட்களின் அமில, காரத் தன்மைகள், அவைகள் கரைந்திருக்கும் கரைப்பானைப் பொறுத்திருக்கவில்லையெனவும் தெரிகிறது. கரைசல்களாக மட்டுமின்றி, திடப் பொருள்களாகவும் அமிலங்களும், காரங்களும் செயல்படுகின்றன.

பார்வைக்குரிய புத்தகங்கள்

1. Text book of Physical Chemistry by *S. Glasstone*

2. Elements of Physical Chemistry by *S. Glasstone* and *D. Lewis*

3. Principles of Physical Chemistry by *Samuel H. Maron* and *Carl F. Pruthon*

4. Physical Chemistry by *Farington Daniels* and *Robert A. Alberty*

5. Inorganic Chemistry — An advanced Text Book by *Therald Moeller*

கலைச்சொல் அகராதி

A

Absorption spectra — உறிஞ்சும் நிறமாலை
Aculeration potential — முடுக்கும் மின்னழுத்தம்
Additive property — கூட்டுப் பண்பு
Adiabatic — வெப்பமாறு நிலை
Alkaline earth — காரமண்
Amorphous — படிக உருவற்ற
Amplitude — அலை வீச்சு
Angular momentum — கோண உந்தம்
Anisotropic — திசையொவ்வாப் பண்பியில்
Anticathode — எதிர் எதிர் மின் முனை
Azimuthal quantum number — திசைக் கோண குவான்டம் எண்

B

Band theory — பட்டை கொள்கை
Band spectrum — பட்டை நிறமாலை

C

Cartesian Co-ordinates — தெக்காட்டின் ஆயக் கூறுகள்
Centrifugal force — மைய விலக்கு விசை
Chemical bond — வேதிப் பிணைப்பு
Chemical potential — வேதிய அழுத்தம்
Cloud of electricity — மின்னோட்ட மேகம்
Complete differential — முழுமையான வகையளவு
Colligative property — தொகைசார் பண்பு
Concentric shells — ஒரு மையக் கூடுகள்
Constitutive property — அமைப்புப் பண்பு

Conjugate system of double bonds — இணைந்த இரட்டைப் பிணைப்புகள்
Conjugate pair — இணை ஜோடி
Cohesion — பிணைவு
Covalency — சகப்பிணைப்பு
Co-ordinate bond — ஈதல் பிணைப்பு
Co-ordinate link — ஈதல் பிணைப்பின் கொக்கி
Core — உள்ளகம்
Crystal structure — படிக அமைப்பு
Cubic Crystal — கன சதுரப் படிகம்
Current term — நடப்புத் தொடர்

D

Dative bond — ஈதல் பிணைப்பு
Devitrification — உதிர்தல்
Differential heat of solution — வகையீட்டு கரைசல் வெப்பம்
Diffraction — விளிம்பு வளைவு
Directional property — திசைப் பண்பு
Dispersion effect — சிதறல் விளைவு
Double refraction — இரட்டை ஒளி விலகல்
Donar — கொடுப்பவர்

E

Electrostatic forces — நிலை மின் ஆற்றல்
Electronic theory of valency — எலக்ட்ரானைச் சார்ந்த இணை திறன் கொள்கை
Electro negative element — எதிர்மின் தனிமம்
Electro positive element — நேர் மின் தனிமம்
Electrovalent bond — அயனிப் பிணைப்பு
Electron octets — எட்டு எலக்ட்ரான்கள்
Electrical dipole — மின் இரு முனை
Electronegativity — எலக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
Elasticity — மீள் தன்மை
Electron cloud — எலக்ட்ரான் பரவல்
Emission spectra — வெளியாகும் நிறமாலை
Enantio tropic change — எதிர் வேற்றுமை மாற்றம்
Exact differential — வரையறுக்கப் பட்ட வகையளவு

Extinsive property — புற இயல்பு பண்பு
Extra nuclear — அணுக்கருவைச் சுற்றி
Exclusion principle — தவிர்க்கைத் தத்துவம்

F

Fine structure — நுண்வரி அமைப்பு
Fluorescence — உறிஞ்சி ஒளி வீசல்
Force constant — விசை மாறிலி

G

Geometric isomerism — வடிவ ஐசோமர்கள்
Glancing angle — தொடு கோணம்
Grating — கீற்றணி

H

Hexagonal — ஆறு பட்டை
Homologous series — படி வரிசைகள்
Homogeneous Xrays — ஓரினமான X —கதிர்கள்

I

Incident radiation — படு கதிர்
Induction effect — தூண்டு விளைவு
Infrared — புறச் சிவப்பு
Interference — குறுக்கிடுதல்
Inert pair effect — மந்த ஜோடியின் விளைவு
Inversion — எதிர் மாற்று
Integral heat of solution — தொகையிட்டு கரைசல் வெப்பம்
Internal pressure — உள்ளழுத்தம்
Interfacial angle — படிக முக கோணம்
Induced dipole — தூண்டப்பட்ட இரு முனை
Ionization potential — அயனியாக்கும் ஆற்றல்
Ionic bond — அயனிப் பிணைப்பு
Isotopes — ஐசோடோப்புகள்
Isotropic — திசையொப்புப் பண்பியல்

L

Lattice energy — புறவெளிக் கூட்டு ஆற்றல்
Liquid crystals — திரவப் படிகங்கள்

M

Macro molecules — பேரளவு மூலக் கூறுகள்
Magnetic moment — காந்த திருப்புத் திறன்
Magnetic quantum number — காந்தக் குவான்ட எண்
Maxima — உச்சநிலைக் கோடுகள்

N

Nuclear charge — அணுக்கரு மின்னேற்றம்
Nucleic acids — உட்கரு அமிலங்கள்
Nucleus — அணுக்கரு

O

One dimensional — ஓரளவை கூறுன
Orientation effect — நெறிப்படுதல் விளைவு
Oscillator — அலைவதிர்வுள்ள பொருள்
Osmometry — சவ்வூடு பரவல் முறை

P

Partial molar quantities — பகுதி மோலார் அளவைகள்
Periodic table — தனிம அட்டவணை
Photon — போட்டான்கள்
Photo electric effect — ஒளி மின் விளைவு
Perfect radiator — குறைபாடற்ற வெப்ப பறப்பி
Positive rays — நேர்மின் கதிர்கள்
Porus — நுண் துளை
Polarized light — முனைவு கொள் ஒளி
Poly saccharides — பல படி சர்க்கரைப் பொருட்கள்
Polarization — தள விளைவு
Polarity — முனைவு
Polarizability — முனைவு கொள் திறன்
Pseudo inert gas — போலி மந்த வாயு

Q

Quantum theory — குவன்டம் கொள்கை

R

Radius of curvature — வளைவு ஆரம்
Rational indices — குறி காட்டிகள்
Rare earth — அருமண்
Rare gases — மந்த வாயுக்கள்
Real gas — மெய்யான வாயு
Repulsive force — வெறிப்பு விசை
Refraction — ஒலி விலகல்
Refractive index — ஒளி விலகல் எண்
Restoring force — மீட்சி விசை
Rhombic — சாய்வு சதுரம்
Rigid rotator — திண் சுழலி

S

Semi polar bond — அரை குறை முனைவுப் பிணைப்பு
Series term — தொகுதித் தொடர்
Semi conductors — அரை குறைக் கடத்தி
Shell structure — புறக்கூடு அமைப்பு
Simple harmonic oscillator — சீரிய, இயக்க, அலை வியற்றி
Sine function — சைன் சார்பு
Slope — சாய்வு விகிதம்
Space lattice — புறவெளிக் கூடு
Spectrum — நிறமாலை
Spectroscope — நிறமாலை காட்டி
Spherially symmetrical — சமச் சீரான கோளம்
Specific volume — சூட்டுப் பருமன்
Spin quantum number — சுழற்சி குவான்டம் எண்
Standard state — நியம நிலை
Stable orbit — நிலையான வட்டம்
Stationary waves — நிலையான அலைகள்
Spin — சுழற்சி
Susceptibility — காந்த ஏற்பு திறன்
Sub level — உள் ஆற்றல் மட்டம்
Symmetrical axis — சமச் சீரச்சு ஆயக் கூறுகள்
Synthetic polymers — செயற்கைப் பல படி சேர்மங்கள்

T

Tetragonal — நாற்கோணம்
Tetrahedral — நான்முகி

Transition temperature — நிலைமாறு வெப்ப நிலை
Triclinic — முச்சரிவு

U

Ultra centrifuge — மேனிலை மைய விலக்கு விசைப் பொறி
Ultraviolet — புற ஊதா
Uncertainty principle — தேருமைக் கொள்கை
Unit intercept — அலகு இடை வெளி
Unsymmetrical — சீர்மையற்ற நிலை

V

Vibrator — அலைவதிர்வுள்ள பொருள்
Vapourization — ஆவியாதல்
Vitrous state — இறுகிய பாகு நிலை

W

Wave equation — அலைச் சமன்பாடு
Wave function — அலை சார்பு
Wave mechanics — அலைவு இயக்க இயல்

X

Xray spectrum — கதிர் மாலை

Z

Zero point energy — அடி நிலை ஆற்றல்